

# Untersuchung der Elektronendynamik an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche

Philipps



Universität  
Marburg

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
dem  
**Fachbereich Physik**  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
**Christian Schwalb**  
aus Lich

**Marburg/Lahn, 2008**

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als  
Dissertation am 08.12.2008 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Höfer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2008

EIN EXPERIMENT IST EINE LIST, MIT DER MAN DIE NATUR  
DAZU BRINGT, VERSTÄNDLICH ZU REDEN. DANACH MUSS  
MAN NUR NOCH ZUHÖREN.

GEORGE WALD





# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	I
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Grundlagen</b>	5
2.1 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission	5
2.1.1 Zweiphotonen-Photoemission an einer Metall-Molekül Grenzfläche	7
2.2 Modellierung der Zweiphotonen-Photoemission	9
2.2.1 Ratengleichungsmodell	11
2.3 Optische Anregungen in organischen Molekülen	12
2.4 Bildpotentialzustände	15
2.5 Oberflächenbandstruktur von Ag(111)	18
2.6 PTCDA	20
2.6.1 Das PTCDA-Molekül	20
2.6.2 Kristallstruktur von PTCDA	21
2.7 Das PTCDA/Ag(111)-Modellsystem	22
2.7.1 Adsorption und Bindung auf Ag(111)	23
2.7.2 Wachstumseigenschaften auf Ag(111)	26
2.7.3 Optische Eigenschaften von PTCDA auf Ag(111)	30
2.7.4 Elektronische Zustände auf Ag(111)	33
<b>3. Experimentelles</b>	35
3.1 Präparationskammer und Manipulator	35
3.2 Experiment ZAPES II	37
3.2.1 Ultrahochvakuumkammer ZAPES II	37
3.2.2 Lasersystem und optischer Aufbau	39
3.3 Experiment ZAPES	40
3.3.1 Ultrahochvakuumkammer ZAPES	40
3.3.2 Lasersystem und optischer Aufbau	40
3.3.3 Photolumineszenz Aufbau	42
3.4 Charakterisierung der sauberen Ag(111)-Oberfläche mit 2PPE	43
3.4.1 Spektroskopie	43

3.4.2	Dynamik der ersten beiden Bildpotentialzustände . . . . .	43
3.4.3	Quantenschwebungsspektroskopie . . . . .	45
3.5	Probenpräparation . . . . .	49
3.5.1	Präparation der Ag(111)-Oberfläche . . . . .	49
3.5.2	Präparation der PTCDA-Schichten . . . . .	50
3.5.3	Schichtdickenbestimmung . . . . .	51
<b>4.</b>	<b>2PPE am Grenzflächenzustand für PTCDA/Ag(111)</b> . . . . .	<b>53</b>
4.1	Austrittsarbeit . . . . .	53
4.2	Identifikation des Grenzflächenzustandes . . . . .	55
4.3	Winkelaufgelöste Messungen . . . . .	58
4.3.1	Dispersionsmessungen an der ZAPES II . . . . .	60
4.3.2	Dispersionsmessungen an der ZAPES . . . . .	61
4.3.3	Auswertung der Dispersion . . . . .	63
4.3.4	Diskussion . . . . .	65
4.4	Elektronendynamik des Grenzflächenzustands . . . . .	68
4.4.1	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	70
4.4.2	Winkelabhängigkeit der Lebensdauern . . . . .	73
4.4.3	Diskussion der zeitabhängigen Messungen . . . . .	76
4.5	Modellrechnungen . . . . .	78
4.6	Interpretation des Grenzflächenzustands . . . . .	80
4.7	Ergebnisse . . . . .	81
<b>5.</b>	<b>Intramolekulare Anregung an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche</b> .	<b>83</b>
5.1	Zeitaufgelöste PL-Messungen an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche . .	83
5.1.1	Charakterisierung der Photolumineszenz-Spektren . . . . .	84
5.1.2	Schichtdickenabhängigkeit der Photolumineszenz . . . . .	86
5.1.3	Zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen . . . . .	89
5.2	Schichtdickenabhängigkeit der 2PPE-Messungen . . . . .	93
5.3	Charakterisierung der 2PPE-Spektren . . . . .	96
5.3.1	Anregung mit UV+UV-Pulsen . . . . .	96
5.3.2	Anregung mit Grün+UV-Pulsen . . . . .	99
5.3.3	Diskussion und Energieschema . . . . .	101
5.4	Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen . . . . .	106
5.4.1	Modellierung der zeitabhängigen Messungen . . . . .	111
5.4.2	Diskussion der zeitabhängigen Messungen . . . . .	114
5.5	Ergebnisse . . . . .	115
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>119</b>

<b>A. Anhang</b> . . . . .	121
A.1 Modellierung der Dispersion des Grenzflächenzustands . . . . .	121
A.2 Modellierung der Wellenfunktionen für den Grenzflächenzustand . . .	125
A.3 Fit der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie . .	128
A.4 Fit der zeitabhängigen 2PPE-Spektren . . . . .	135
A.5 Modellierung der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren . . . . .	137
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	145
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	147
<b>Liste der Publikationen</b> . . . . .	151
<b>Curriculum Vitae</b> . . . . .	155
<b>Danksagung</b> . . . . .	157



# Kapitel 1

## Einleitung

Eine flexible Batterie, die in die Kleidung eingearbeitet ist, versorgt Handy oder MP3-Player mit Strom. Zeitungen, bestehend aus elektronischem Papier, können per Funk jeden Tag aufgeladen werden. Hauchdünne Sensoren messen als Hautpflaster den Blutzuckerspiegel und dosieren die Insulinzufuhr. Kinder können sich aus Müsli-Verpackungen elektronische Spiele ausschneiden. Intelligente Verpackungen kommunizieren über Radio-Frequenz-Transponder mit dem Logistiksystem und informieren über den aktuellen Lagerbestand.

Was sich hier auf den ersten Blick anhört wie eine überdrehte Zukunftsvision, könnte, dank der rasanten Entwicklung der organischen Elektronik, schon bald Realität werden. Vielerlei Anwendungen elektronischer Bauelemente auf der Basis von organischen Molekülen, wie z.B. organische Leuchtdioden, Displays oder Transistoren, sind schon heute kommerziell verfügbar. Die organische Elektronik besitzt dabei den großen Vorteil, dass viele Bauelemente meist einfach und kostengünstig über Tintenstrahl-druckverfahren produziert werden können. Sie können gebogen, gerollt oder geknickt werden und unterscheiden sich damit wesentlich von der seit Jahren etablierten Siliziumelektronik, die im Gegensatz zu den formbaren Kunststoffen von kristalliner Struktur und daher starr ist. Dies eröffnet völlig neue und vielfältige Anwendungsfelder, die mit der Siliziumtechnik entweder gar nicht machbar oder viel zu teuer sind: Biegsame Displays oder Tastaturen und aufrollbare Solarzellen sind nur einige weitere Beispiele.

Allerdings ist trotz der großen Fortschritte in den letzten Jahren im Bereich der organischen Bauelemente das fundamentale Verständnis der physikalischen Prozesse immer noch deutlich geringer als bei den konventionellen Halbleitern. Dabei gibt es ein zunehmendes Interesse an der Grenzfläche zwischen Metallkontakt und organischer Schicht, da diese für den Ladungsträgertransfer und damit maßgeblich für die Güte der elektronischen Bauteile verantwortlich ist. Die Effizienz des Ladungstransfers hängt von der Anordnung der Molekülzustände in der organischen Schicht relativ zum metallischen Fermi-niveau und den daraus resultierenden Energiebarrieren an der Grenzfläche ab. Zusätzlich spielt der Überlapp der Wellenfunktionen der Zustände eine wichtige Rolle. Durch die Wechselwirkung der organischen Moleküle mit dem Metall können neue elektronische Zustände entstehen, die den Ladungs-

transfer drastisch beeinflussen können. Um diese fundamentalen Prozesse besser verstehen zu können, möchte man keine realen Bauteile studieren, sondern wohldefinierte Modellsysteme. Epitaktisch wachsende organische Filme auf hochgeordneten Einkristalloberflächen sind dafür bestens geeignet, da sie sich mit den gängigen Oberflächen-Analysemethoden sehr gut untersuchen lassen.

Das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem ist der organische Halbleiter Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA), der auf einer Ag(111)-Oberfläche aufgewachsen wurde. Dabei wurden vor allem in der Arbeitsgruppe um Prof. Umbach aus Würzburg eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt, die zur Charakterisierung des Systems beigetragen haben [1–5]. PTCDA hat den großen Vorteil, dass es auf einer Reihe von Substraten in hochgeordneten Schichten aufwächst [6–11]. Auf der Ag(111)-Oberfläche bildet es eine chemisorbierte Monolage mit einer langreichweitigen Ordnung mit zwei Molekülen pro Einheitszelle in der sogenannten Fischgrätenstruktur [8]. Die höheren Molekülschichten wachsen epitaktisch auf der ersten Lage auf. Diese Eigenschaften haben dafür gesorgt, dass das System PTCDA/Ag(111) in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde [12–20].

Um die Elektronendynamik an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche untersuchen zu können, wird die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) eingesetzt. Die Zweiphotonen-Photoemission besitzt den großen Vorteil sowohl besetzte als auch unbesetzte elektronische Zustände gleichzeitig spektroskopisch untersuchen zu können. Noch wichtiger ist allerdings die Möglichkeit zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente durchzuführen. Diese Methode wurde in der Vergangenheit schon oft erfolgreich angewendet, um die Elektronendynamik an Metalloberflächen und Grenzschichten zu charakterisieren [21–26]. Zusätzlich wird die Methode der zeitaufgelösten Photolumineszenz verwendet, um die intramolekularen Anregungen in den PTCDA-Schichten studieren zu können.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im anschließenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, auf die die Experimente aufbauen. Dabei wird zunächst die Zweiphotonen-Photoemission und deren Modellierung über optische Blochgleichungen sowie das Ratenmodell besprochen. Danach folgt ein kurzer Abschnitt über optische Anregungen in organischen Molekülen und die Einführung der Bildpotentialzustände. Nach der Diskussion der Oberflächenbandstruktur von Ag(111) wird im Hauptteil des Kapitels das verwendete Modellsystem PTCDA/Ag(111) vorgestellt. Dabei wird besonders auf das Adsorptions- und Wachstumsverhalten sowie die optischen Eigenschaften und die elektronischen Zustände auf Ag(111) eingegangen.

Im dritten Kapitel werden Details zu den experimentellen Aufbauten sowie zur Charakterisierung und Präparation der PTCDA-Schichten auf Ag(111) aufbereitet. Außerdem werden 2PPE-Messungen an der sauberen Ag(111)-Oberfläche vorgestellt, die zur Charakterisierung der unbedeckten Probe dienen. Mit Hilfe der Quantenschwebungsspektroskopie werden dort die Bildpotentialzustände untersucht und die

Bindungsenergien und Lebensdauern mit hoher Präzision bestimmt.

Kapitel 4 bildet den ersten großen experimentellen Teil dieser Arbeit, der sich mit der PTCDA/Ag(111) Grenzfläche beschäftigt. Durch die Adsorption von PTCDA entsteht ein unbesetzter Zustand knapp oberhalb des Fermi-niveaus. Dieser Zustand wird mit Hilfe der zeit- und winkelaufgelösten 2PPE genau charakterisiert. Modellrechnungen unterstützen die Zuordnung des Zustands.

Kapitel 5 befasst sich mit der intramolekularen Anregung in der PTCDA-Schicht. Dabei werden zunächst zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen vorgestellt, die als Vorexperimente für die anschließenden 2PPE-Experimente dienen. In den 2PPE-Messungen nach intramolekularer Anregung können besetzte und unbesetzte Molekülzustände identifiziert werden. Zusätzlich wird die Elektronendynamik nach der intramolekularen Anregung studiert.

Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 6, in dem eine Zusammenfassung der beiden Themenbereiche mit den jeweiligen Ergebnissen dargestellt ist. Weitere Details zu Modellierungen und verwendeten Fit-Prozeduren sind in dieser Arbeit als Anhang angefügt, auf den jeweils im Text verwiesen wird.





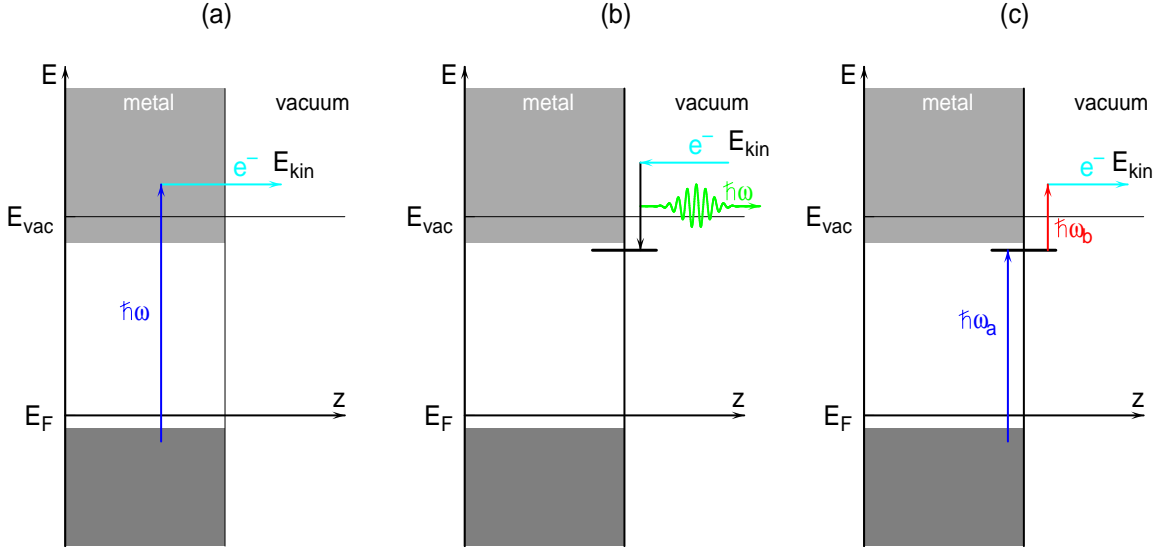
## Kapitel 2

# Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst die spektroskopische Methode der Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) vorgestellt, wobei im speziellen auf die Zweiphotonen-Anregungen an einer Metall-Molekül-Grenzfläche eingegangen wird. Danach werden die Modelle zur theoretischen Beschreibung der 2PPE mittels optischer Blochgleichungen und Ratengleichungen kurz vorgestellt. Nach anschließender Diskussion der optischen Anregung von organischen Molekülen folgt eine kurze Beschreibung der Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen. Zusätzlich wird auf die Oberflächenbandstruktur von Ag(111) eingegangen. Eine ausführliche Vorstellung des in dieser Arbeit untersuchten Modellsystems PTCDA/Ag(111), mit Diskussion der entscheidenden Aspekte, rundet das Kapitel ab.

### 2.1 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf der Grundlage des Photoeffekts. Dieser wurde 1887 durch Arbeiten von Hertz [27] und Hallwachs [28] zuerst experimentell beobachtet und 1905 von Einstein [29] theoretisch gedeutet. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist die direkte, im Folgenden als Einphotonen-Photoemission (1PPE) bezeichnete Spektroskopie, bei der besetzte elektronische Zustände untersucht werden können. Die Anregung erfolgt über Photonen der Energie  $\hbar\omega$ , mit einer Energie größer als die Austrittsarbeit des zu untersuchenden Materials. Dadurch wird das Elektron aus einem besetzten Anfangszustand in einen Endzustand über dem Vakuumniveau angeregt (Abbildung 2.1a). Hierfür verwendet man vorwiegend UV-Lampen (UPS), Röntgenstrahlung (XPS) und Synchrotronstrahlung, wobei die kinetische Energie der photoemittierten Elektronen bestimmt wird. Unbesetzte elektronische Zustände können mit Hilfe der inversen Photoemission (IPS) untersucht werden, bei der die nach Elektronenbeschuss frei werdende Bremsstrahlung detektiert wird (Abbildung 2.1b). Der Nachteil dieser Methode besteht jedoch in der schwachen Signalstärke und einer eher geringen Energieauflösung. Seit der Entwicklung von gepulsten Lasersystemen hat sich deshalb die Zweiphotonen-Photoemission als



**Abb. 2.1:** Anregungsschema für unterschiedliche Photoemissionsprozesse am Beispiel der Ag(111)-Oberfläche: a) Einphotonen-Photoemission, b) Inverse Photoemission, c) Zweiphotonen-Photoemission.

zusätzliche Technik für die Untersuchung unbesetzter Zustände etabliert. In der 2PPE werden durch die Kombination von zwei Laserpulsen zunächst Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-niveaus mit dem Pump-Puls der Energie  $\hbar\omega_a$  in einen normalerweise unbesetzten Zustand gebracht. Der Probe-Puls der Energie  $\hbar\omega_b$  hebt die Elektronen anschließend in das Kontinuum über dem Vakuumniveau, wo sie in einem Spektrometer energieselektiv detektiert werden (Abbildung 2.1c). Durch Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, zum Beispiel durch Abbremsen in einem elektrischen Gegenfeld, kann bei bekannter Photonenenergie  $\hbar\omega_b$  und Austrittsarbeit  $\Phi$  die Energie des unbesetzten Zustands über

$$E = E_{\text{kin}} - \hbar\omega_b + \Phi \quad (2.1)$$

berechnet werden. Durch eine zeitliche Verzögerung des Probe-Pulses gegenüber dem Pump-Puls besteht zusätzlich die Möglichkeit, zeitabhängige 2PPE-Messungen durchzuführen und damit die Elektronendynamik der unbesetzten Zustände zu spektroskopieren. Damit erhält man einen direkten Zugang zu der Lebensdauer  $\tau$  der Population des angeregten Zustands, die auch als Energierelaxationszeit oder  $T_1$ -Zeit bezeichnet wird.

Für Oberflächen mit Translationsinvarianz (geordnete Oberflächen) ist der Parallelimpuls der photoemittierten Elektronen eine Erhaltungsgröße, da der Impulsübertrag des Photons vernachlässigt werden kann. Für den Parallelimpuls  $k_{||}$  gilt:

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \theta, \quad (2.2)$$

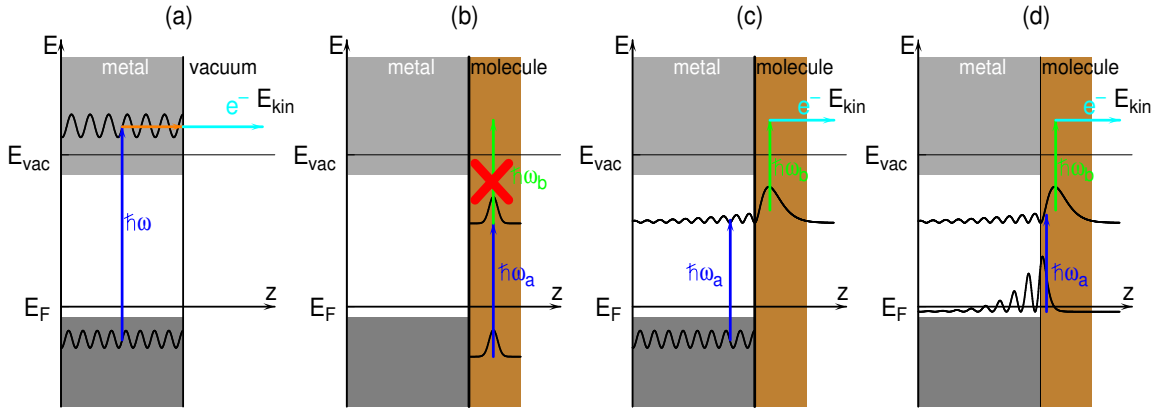
wobei  $m_e$  die Elektronenmasse und  $\theta$  der Emissionswinkel der Elektronen ist. Damit erhält man mit Hilfe von winkelabhängigen 2PPE-Messungen, bei denen man sowohl die kinetische Energie, als auch den Winkel der photoemittierten Elektronen bestimmt, Informationen über die zweidimensionale Bandstruktur der Oberfläche.

### 2.1.1 Zweiphotonen-Photoemission an einer Metall-Molekül Grenzfläche

Das Prinzip der Zweiphotonen-Photoemission ist schon in Abbildung 2.1c vorgestellt worden. Ein erstes Photon regt ein Elektron aus einem besetzten Anfangszustand in einen normalerweise unbesetzten Zustand über dem Fermi-niveau an. Das zweite Photon regt das Elektron von dem vorübergehend besetzten Zustand in einen Endzustand über dem Vakuumniveau an. Für die 2PPE an einer Metall-Molekül-Grenzfläche gibt es für den Anfangszustand verschiedene Möglichkeiten: Der Anfangszustand kann ein besetzter Volumenzustand des Metalls, ein besetzter Oberflächenzustand oder ein besetzter Molekülzustand sein. Als Zwischenzustand kommt ein unbesetzter Molekülzustand, ein Bildpotentialzustand oder ein Mischzustand in Frage, der durch eine starke Wechselwirkung der Molekülorbitale mit den Bildpotentialzuständen oder den Oberflächenzuständen entsteht (z.B. durch Chemisorption). Der Endzustand ist ein freier Elektronenzustand. Für jeden Anregungsschritt in der 2PPE benötigt man ein nichtverschwindendes Übergangsmatrixelement zwischen den Zuständen. Auf die genaue Modellierung und Beschreibung der Prozesse wird in Abschnitt 2.2 eingegangen. Eine notwendige Bedingung für ein nichtverschwindendes Übergangsmatrixelement ist der räumliche Überlapp der Wellenfunktionen für jeden Anregungsschritt.

Prinzipiell muss man dabei die Photoemission aus dem Volumen von der Photoemission an der Oberfläche unterscheiden. In Abbildung 2.2a ist die einfache Photoemission von Elektronen aus einem besetzten Volumenzustand durch Photonen der Energie  $\hbar\omega$  skizziert. Entscheidend ist hierbei, dass ein unbesetzter Endzustand im Volumenfestkörper oberhalb des Vakuumniveaus existiert. Die Signalstärke der photoemittierten Elektronen wird von Grundzustandsdichte, Matrixelement und Endzustandsdichte mit ihrer jeweiligen Symmetrie beeinflusst. Der eigentliche Photoemissions-Prozess kann in einem Dreischritt-Modell beschrieben werden. Der erste Schritt ist die optische Anregung aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand im Metall, der zweite die Propagation des Elektrons an die Oberfläche und der dritte die Emission ins Vakuum. Die sequentielle Betrachtung der Prozesse stellt allerdings eine große Vereinfachung dar, da prinzipiell der gesamte Photoemissions-Prozess als ein Schritt betrachtet werden muss.

Für die 2PPE von Volumenzuständen wird der gesamte Prozess nun noch komplizierter. Betrachtet man einen gebundenen unbesetzten Volumenzustand, so benötigt man für die Population des Zustands durch Photonen der Energie  $\hbar\omega_a$  einen resonanten Übergang von einem besetzten Volumenzustand. Zusätzlich ist für die Photo-



**Abb. 2.2:** Photoemissions-Schemata zur Photoemission aus dem Volumen und an der Oberfläche: a) Einfache Photoemission aus Volumenzuständen. b) Zweiphotonen-Photoemission für Molekülzustände ohne zur Verfügung stehenden Endzustand. c) Anregung aus Volumenzuständen des Metalls in einen unbesetzten Oberflächenzustand mit starker Kopplung an das Metall. d) Resonante Anregung aus einem besetzten Oberflächenzustand in einen unbesetzten Oberflächenzustand mit starker Kopplung an das Metall.

emission der Elektronen mit  $\hbar\omega_b$  ein freier Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus notwendig, der resonant zu dem unbesetzten Volumenzustand liegt. Da in der 2PPE die verwendeten Laserpulse in den meisten Fällen durch Frequenzvervielfachung erzeugt werden und damit in ihrer Photonenenergie voneinander abhängig sind, ist die 2PPE an Volumenzuständen nicht immer möglich. Es ist also durchaus möglich in einer Molekülschicht eine intra- oder intermolekulare Anregung mit  $\hbar\omega_a$  zu erzeugen, die zu einem Lumineszenzsignal führt. Trotzdem beobachtet man kein 2PPE-Signal, da kein passender Endzustand in der Molekülschicht verfügbar ist (vgl. Abbildung 2.2b). Möglich ist die 2PPE dann allenfalls an der Oberflächenschicht, wo der Zustand an eine freie Elektronenwelle im Vakuum koppeln kann, die noch in die Schicht eindringt.

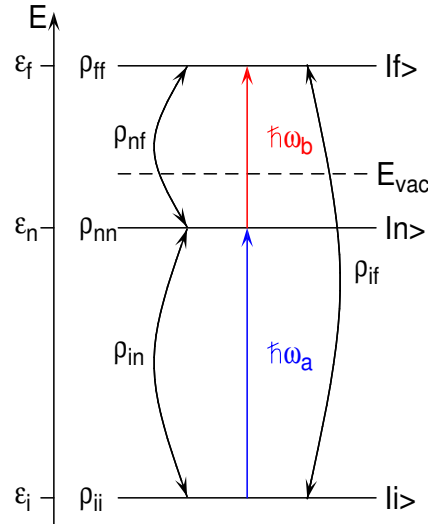
Die 2PPE an der Metall-Oberfläche ist in Abbildung 2.2c+d gezeigt. Der Anregungsschritt, also die Population eines unbesetzten Oberflächenzustands, kann auf mehrere Arten erfolgen. Der Anfangszustand kann ein reiner besetzter Volumenzustand des Metalls sein. Daraus folgt, dass der unbesetzte Zwischenzustand eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Metall besitzen muss. Dies ist für Bildpotentialzustände und Molekülzustände mit einer sehr starken Kopplung an das Metall gewährleistet.

Der Anfangszustand kann ebenso ein besetzter Oberflächenzustand des Metalls sein, der durch die gebrochene Translationssymmetrie an der Oberfläche entsteht. Dieser für die Ag(111)-Oberfläche sogenannte Shockley-Zustand hat eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche, wodurch der unbesetzte Zwischenzustand ein Molekülzustand oder ein Bildpotentialzustand mit genügend großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche sein kann. Aufgrund der definierten Energie

des Oberflächenzustands muss die Anregungsenergie resonant mit dem Energieunterschied der beiden beteiligten Zustände sein, da kein Kontinuum an Anfangszuständen vorhanden ist.

Prinzipiell kann der Zwischenzustand auch über indirekte Prozesse besetzt werden. Der Zwischenzustand wird dabei über die Relaxation von Elektronen aus energetisch höher liegenden Zuständen populierte. Diese indirekten Prozesse unterscheiden sich von direkten Prozessen durch den Verlust der Kohärenz, der durch die Streuung verloren geht. Daher können direkte und indirekte Prozesse durch polarisationsabhängige Messungen voneinander unterschieden werden [30].

## 2.2 Modellierung der Zweiphotonen-Photoemission



**Abb. 2.3:** Schema des 3-Niveausystems für die Modellierung der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission mit dem Anfangszustand  $|i\rangle$ , dem unbesetzten Zwischenzustand  $|n\rangle$  und dem Endzustand  $|f\rangle$ , der im 2PPE-Prozess das photoemittierte Elektron beschreibt. Der 2PPE-Prozess geschieht über einen anregenden und einen photoemittierenden Laserpuls mit Energien  $\hbar\omega_a$  und  $\hbar\omega_b$ . Die optische Anregung des Systems führt zu Polarisationen  $\rho_{kl}$  zwischen den Zuständen  $|k\rangle$  und  $|l\rangle$  und Besetzungen  $\rho_{kk}$  der Zustände  $|k\rangle$ .

In diesem Abschnitt sollen kurz zwei zur Modellierung der Zweiphotonen-Photoemission verwendete Modelle vorgestellt und anhand des 3-Niveausystems in Abbildung 2.3 motiviert werden. Das erste Modell verwendet die sogenannten optischen Blochgleichungen, um den 2PPE-Prozess zu beschreiben. Startpunkt ist der besetzte Anfangszustand  $|i\rangle$  und der unbesetzte Zwischenzustand  $|n\rangle$  unterhalb des Vakuumniveaus. Der obere Zustand  $|f\rangle$  entspricht einem Kontinuum an Zuständen oberhalb

der Vakuumenergie. Dieses 3-Niveausystem kann mit Hilfe der Liouville-von Neumann Gleichung beschrieben werden,

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H_0 + H_L, \rho] + \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{relax}}, \quad (2.3)$$

welche die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix  $\rho$  wiedergibt [31, 32]. In der Dichtematrix entsprechen die Diagonalelemente  $\rho_{kk}$  den Besetzungen der Zustände  $|k\rangle$  und die Nichtdiagonalelemente  $\rho_{kl}$  den induzierten Polarisationen zwischen den Zuständen  $|k\rangle$  und  $|l\rangle$ .  $H_0$  ist der Hamiltonoperator des ungestörten Systems,  $H_L$  beschreibt halbklassisch die Störung durch das eingestrahlte Lichtfeld in Dipolnäherung. Dabei entspricht die Wechselwirkung mit dem Lichtfeld dem Produkt aus dem angelegten Feld  $\vec{E}(t)$  und der Polarisation  $\vec{P}(t)$ :

$$H_0 = \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \epsilon_n |n\rangle \langle n| + \epsilon_f |f\rangle \langle f| \quad (2.4)$$

$$H_L = -\vec{E}(t) \cdot \vec{P}(t), \quad (2.5)$$

mit

$$\vec{P}(t) = |i\rangle \overbrace{\langle i|\vec{e}\vec{r}|n\rangle}^{\mu_{n0}:=} \langle n| + |f\rangle \overbrace{\langle f|\vec{e}\vec{r}|n\rangle}^{\mu_{fn}:=} \langle n| + h.c., \quad (2.6)$$

und dem eingestrahnten Laserfeld

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_a(t) + \vec{E}_b(t) = \vec{\mathcal{E}}_a(t)e^{-i\omega_a t} + \vec{\mathcal{E}}_b(t)e^{-i\omega_b t} + c.c. \quad (2.7)$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix ergibt ein System von gekoppelten Differentialgleichungen, die als optische Blochgleichungen bezeichnet werden. Die Lösung eines solchen Systems folgt nun einem iterativen Schema, wobei man zusätzlich noch die Näherung des rotierenden Koordinatensystems verwendet, die schnell oszillierende Terme in den Differentialgleichungen gegenüber langsam oszillierenden vernachlässigt [33, 34]. Zunächst wird die zeitliche Änderung der Polarisation unter der Annahme berechnet, das System befinde sich im Grundzustand ( $\rho_{in} = 0, \rho_{ii} = 1, \rho_{nn} = \rho_{ff} = 0$ ), das heißt, der Grundzustand  $|i\rangle$  ist voll besetzt. Dadurch wird in erster Ordnung lediglich eine Änderung der Polarisation  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{in}^{(1)}$  zwischen dem Grundzustand und dem Zwischenzustand erzeugt und es gibt keine Änderung der Besetzung durch das eingestrahlte Lichtfeld. Nach der Erzeugung der Polarisation kann das Lichtfeld in der zweiten Ordnung an diese ankoppeln und eine Population  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{nn}^{(2)}$  im vorher unbesetzten Zustand erzeugen. Zusätzlich wird eine Polarisation  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{if}^{(2)}$  zwischen dem Grund- und dem Endzustand aufgebaut. In dritter Ordnung werden nun wieder nur Polarisierungen zwischen den oberen ( $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{nf}^{(3)}$ ) und den unteren beiden Zuständen ( $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{in}^{(3)}$ ) aufgebaut. In der vierten und letzten Ordnung wird wieder eine Polarisation  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{if}^{(4)}$  zwischen dem Anfangszustand und dem Endzustand erzeugt, sowie zusätzlich eine Besetzung des Zwischenzustands  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{nn}^{(4)}$  und des Endzustands  $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ff}^{(4)}$ , welche dem detektierten 2PPE-Signal entspricht. Für alle Differentialgleichungen werden zudem phänomenologisch

eingeführte Zerfallsraten für die Zustände ( $\Gamma_{kk}$ ) und Polarisationen ( $\Gamma_{kl}$ ) addiert, für die im Allgemeinen folgende Annahmen gelten [35, 36]: Unter der Annahme eines Bades für den Grundzustand wird die Zerfallsrate  $\Gamma_{ii} = 0$  gesetzt. Dasselbe gilt für den Endzustand, dem eine unendliche Lebensdauer und damit  $\Gamma_{ff} = 0$  zugeordnet wird. Das heißt, alle in den Endzustand photoemittierten Elektronen verbleiben dort. Daraus folgt, dass einzig die Population des Zwischenzustands  $|n\rangle$  durch die Wechselwirkung mit der Umgebung eine Zerfallsrate  $\Gamma_{nn} \neq 0$  besitzt. Die Energierelaxationszeit  $\tau$  wird im Folgenden als Lebensdauer der Elektronen im Zustand bezeichnet. Für die Zerfallsrate der Polarisierungen zwischen den Zuständen  $|k\rangle$  und  $|l\rangle$  gilt [35]:

$$\Gamma_{kl} = \frac{1}{2\tau} + \frac{1}{T_{2,kl}^*}. \quad (2.8)$$

Der erste Beitrag berücksichtigt das Dephasieren durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung und ist auf die Energierelaxation mit  $\tau$  zurückzuführen. Der zweite Beitrag wird oftmals als reine Dephasierung bezeichnet und beschreibt die quasi-elastischen Streuprozesse. Dieser Beitrag kann im Bild der Quasiteilchen (Elektron/Loch) in Beiträge der Dephasierungsraten des Grundzustands und des angeregten Zustands zerlegt werden:

$$\frac{1}{T_{2,kl}^*} = \frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_l}. \quad (2.9)$$

Für das sich von der Oberfläche entfernende photoemittierte Elektron im Zustand  $|f\rangle$  wird durch seine schwache Wechselwirkung mit dem Metall üblicherweise eine unendliche Dephasierungszeit  $\tau_f$  angesetzt.

### 2.2.1 Ratengleichungsmodell

Eine zweite Möglichkeit für die Modellierung der zeitaufgelösten 2PPE sind die sogenannten Ratengleichungen. Das Ratengleichungsmodell ist immer dann gut anwendbar, wenn die zu untersuchenden Lebensdauern  $\tau$  ähnlich oder länger und gleichzeitig die Dephasierungszeit  $T_{2,kl}^*$  kurz gegenüber den verwendeten Pulslängen ist. In diesem Fall kann die Lebensdauer direkt aus dem exponentiellen Abfall des Photoemissionssignals bestimmt werden. Diese Voraussetzung ist für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente gegeben, so dass die Bestimmung der Lebensdauern in dieser Arbeit immer mit Hilfe des Ratengleichungsmodells durchgeführt wurden. Die zeitliche Entwicklung des Laserpulses wird dazu mit

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} \vec{\varepsilon}(t) e^{i(\omega t - \Phi)} + c.c. \quad (2.10)$$

modelliert [37].  $\vec{\varepsilon}(t)$  ist die Einhüllende des elektrischen Feldes,  $\omega$  die Zentralfrequenz und  $\Phi$  die Phase des Laserpulses. Das detektierte Signal im Endzustand  $|f\rangle$  ist als Funktion der Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen beiden Laserpulsen aus der Faltung der

Population des angeregten Zustands  $|n\rangle$  und der normierten Einhüllenden des elektrischen Feldes des zweiten Pulses  $\vec{\varepsilon}_{\hbar\omega_b}$  nach

$$\rho_{ff}(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{nn}(t) \cdot |\vec{\varepsilon}_{\hbar\omega_b}(t - \Delta t)|^2 dt \quad (2.11)$$

zu berechnen. Die Besetzung des Zwischenzustands  $|n\rangle$  berechnet sich dabei über

$$\frac{d}{dt}\rho_{nn}(t) = \left| \frac{i\mu\vec{\varepsilon}_{\hbar\omega_a}(t)}{\hbar} \right|^2 \cdot (\rho_{ii}(t) - \rho_{nn}(t)) - \frac{\rho_{nn}(t)}{\tau_{nn}}. \quad (2.12)$$

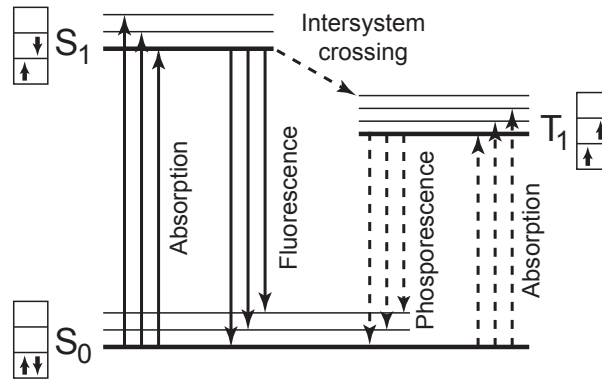
Durch Anpassung des Ratengleichungsmodells an die experimentellen Daten kann die Lebensdauer  $\tau_{nn}$  bestimmt werden, die den inelastischen Zerfall der Elektronen aus dem angeregten Zwischenzustand beschreibt. Bei diesem Ansatz wird der Einfluss des photoemittierenden Laserpulses auf die Besetzung des angeregten Zwischenzustands vernachlässigt. Diese Annahme kann durch die geringe Laserleistung gerechtfertigt werden.

## 2.3 Optische Anregungen in organischen Molekülen

Optische Spektren organischer Kristalle besitzen im Gegensatz zu anorganischen Kristallen große Ähnlichkeiten zu den optischen Spektren der Moleküle in der Gasphase. Der Grund dafür sind die im Verhältnis zu den intramolekularen Bindungen relativ schwachen intermolekularen Kräfte in organischen Kristallen. Daher lassen sich die elektronischen Zustände in organischen Kristallen aus den Zuständen der freien Moleküle herleiten. Durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander im Kristall ergeben sich allerdings einige wichtige Unterschiede in den optischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle in der Gasphase und einem organischen Festkörper [38]: 1) Die Emissions- und Absorptionsbanden sind – relativ zum isolierten Molekül – durch die Wechselwirkung der Moleküle (z.B. van-der-Waals-Bindungen) meist zu niedrigeren Energien hin verschoben. 2) Falls mehrere translationsinvariante Moleküle in der Einheitszelle vorhanden sind, kommt es durch die resonante Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu einer sogenannten Davydov-Aufspaltung der Übergänge [39]. Dabei zeigt sich für Kristalle mit zwei Molekülen in der Einheitszelle eine Polarisationsabhängigkeit für die Anregung der beiden Davydov-Komponenten. 3) Die diskreten Zustände im einzelnen Molekül verbreitern sich im Kristall und bilden bei ausreichender intermolekularer Wechselwirkung exzitonische Bänder aus. 4) Die Auswahlregeln für erlaubte Übergänge können sich ändern.

Der Grundzustand eines organischen Moleküls mit gerader Elektronenzahl ist ein Singulett-Zustand, der als  $S_0$  bezeichnet wird und den Gesamtspin  $S=0$  besitzt. Der

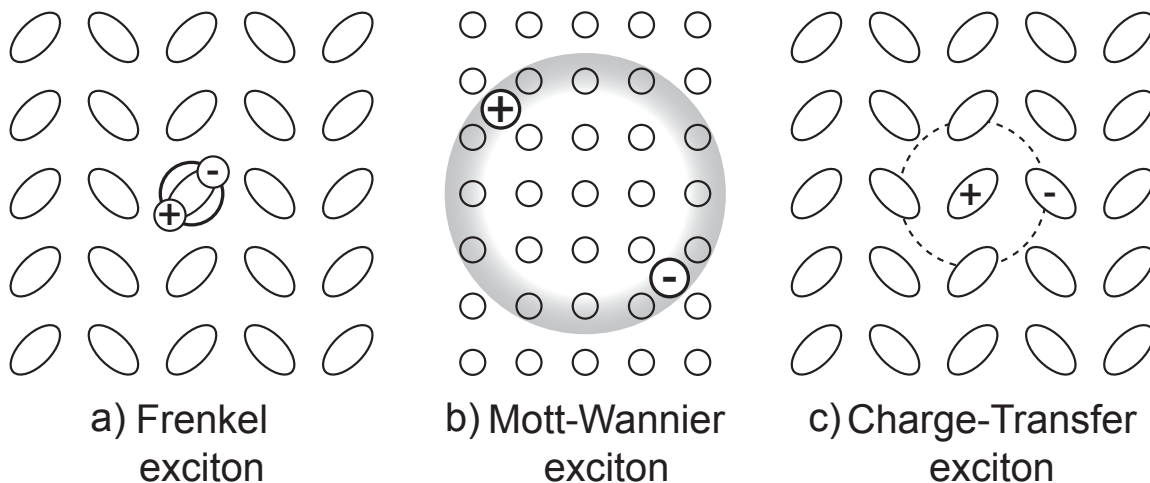




**Abb. 2.4:** Termschema eines organischen Moleküls oder eines organischen Molekülkristalls mit Singulett- und Triplett-System. Die Interkombination (Intersystem crossing) sowie der strahlende Übergang zwischen den beiden Systemen (Phosphoreszenz, Absorption) sind aufgrund der Spinerhaltung prinzipiell verboten (gestrichelte Pfeile). Durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung sind diese Übergänge jedoch möglich.

erste angeregte Zustand, bei dem ein Elektron in den nächsthöheren elektronischen Zustand angehoben wird, ist ein Triplett-Zustand ( $T_1$ ) mit parallelem Spin der Elektronen und Gesamtspin  $S=1$ . Aufgrund der Spinerhaltung ist aber eine direkte Anregung in diesen Zustand verboten. Die erste erlaubte Anregung ist die in den Singulett-Zustand  $S_1$ , der energetisch oberhalb des  $T_1$ -Zustandes liegt. Für Moleküle mit starker Spin-Bahn-Kopplung ist jedoch eine Anregung in den metastabilen  $T_1$ -Zustand möglich, nachdem zunächst der  $S_1$ -Zustand besetzt wurde. Dieser Übergang wird auch als Interkombination oder Intersystem crossing bezeichnet und ist ein nicht strahlender Prozess [38, 40]. Alle angeregten Zustände mit Ausnahme der zwei energetisch am tiefsten liegenden Zustände  $T_1$  und  $S_1$  besitzen eine kurze Lebensdauer in der Größenordnung von Pikosekunden. Sie geben ihre Energie schnell über einen strahlungsfreien Zerfall über vibronische Unterzustände an das Kristallgitter ab. Dieser Prozess wird auch als interne Konversion bezeichnet. Die  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände besitzen dagegen eine lange Lebensdauer, wobei man den strahlenden Zerfall  $S_1 \rightarrow S_0$  aufgrund der Lebensdauer als Fluoreszenz und  $T_1 \rightarrow S_0$  als Phosphoreszenz bezeichnet. Die möglichen optischen Anregungen in einem organischen Molekül sind in einem Termschema in Abbildung 2.4 zusammengefasst. Sie gelten genauso für einen Molekülkristall, wobei die angeregten Zustände im Kristall durch die Wechselwirkung der Moleküle dann Energiebändern entsprechen.

In einem organischen Festkörper befindet sich ein Molekül in einer Umgebung, die idealerweise aus identischen Molekülen auf definierten Gitterplätzen besteht. Somit kann durch einen optischen Übergang die Umgebung polarisiert werden. Daher werden die optischen Anregungen in einem periodisch angeordneten Festkörper im Allgemeinen in einem Exzitonenbild behandelt [12, 38]. Dabei handelt es sich um einen kollektiven Anregungszustand aus einem insgesamt neutralen, gebundenen Elektron-



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung verschiedener Exzitonmodelle mit ihren unterschiedlichen Ausdehnungen. a) Frenkel-Exzitonen sind auf einem Atom oder Molekül lokalisiert und besitzen normalerweise große Bindungsenergien. b) Mott-Wannier-Exzitonen haben eine sehr große Ausdehnung im Kristall und kleine Bindungsenergien. Sie treten häufig in anorganischen Halbleitermaterialien auf. c) Charge-Transfer-Exzitonen nehmen eine Zwischenstellung zwischen den ausgedehnten Mott-Wannier- und den lokalisierten Frenkel-Exzitonen ein.

Loch-Paar. Gegenüber einem Übergang mit getrennten Ladungen im Endzustand besitzen die Exzitonen durch ihre Korrelations-Wechselwirkung eine niedrigere Energie. In Abbildung 2.5 sind die drei verschiedenen Klassen von Exzitonen schematisch dargestellt. Für Frenkel-Exzitonen ist das Elektron-Loch-Paar im Wesentlichen auf einem Atom oder Molekül lokalisiert, das heißt seine Ausdehnung entspricht ungefähr der Gitterkonstanten des Kristalls. Frenkel-Exzitonen besitzen aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung Bindungsenergien zwischen  $0.1 - 1$  eV. Die zweite Klasse der Exzitonen sind die Mott-Wannier-Exzitonen, die eine sehr kleine Bindungsenergie (einige meV) und eine Ausdehnung über mehrere Gitterkonstanten besitzen. Die Mott-Wannier-Exzitonen treten bevorzugt in anorganischen Halbleitern auf. Durch die typischerweise starken kovalenten Bindungen sind der Überlapp der Orbitale sowie die Dielektrizitätskonstanten groß, wodurch es zu einer großen Ausdehnung der Exzitonen kommt. Sie können in einem modifizierten Wasserstoffmodell beschrieben werden [41]. Die Frenkel-Exzitonen treten dagegen in Edelgas-, Ionen- und organischen Kristallen auf. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen in organischen Kristallen ist schwach und geschieht meist über Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so dass das Elektron-Loch-Paar auf einem Molekül lokalisiert bleibt und eine relativ große Bindungsenergie besitzt.

Eine weitere Klasse bilden die sogenannten Charge-Transfer-Exzitonen (CT-Exzitonen). In organischen Kristallen werden sie durch eine elektronische Anregung charakterisiert, die zwar neutral, aber polar ist und für die der Elektron-Loch-Abstand

größer als die Gitterkonstante ist. CT-Exzitonen liegen somit, sowohl was ihre Bindungsenergie, als auch ihre Ausdehnung betrifft, zwischen den Frenkel- und den Mott-Wannier-Exzitonen. Die CT-Exzitonen werden in organischen Festkörpern relativ häufig beobachtet und können durch das sogenannte *self-trapping*, also einer selbst-induzierten Gitterverzerrung, stabilisiert werden [42]. In organischen Kristallen kann es zusätzlich nach einer optischen Anregung zur Bildung von angeregten Dimeren, sogenannten Exzimeren, kommen. Dabei absorbieren zwei benachbarte Moleküle zunächst das Licht über eine exzitonische Anregung als Monomere. Im angeregten Zustand verstärkt sich nun die Bindung zwischen den beiden Molekülen durch eine leichte Abstandsverringern, wodurch ein Exzimer gebildet wird. Exzimer können besonders leicht in Kristallen gebildet werden, für die der Abstand zwischen den Molekülen im Kristall besonders klein ist. Dies ist auch für PTCDA der Fall.

Auf die exzitonischen Eigenschaften der optischen Anregungen für PTCDA auf Ag(111) wird in Abschnitt 2.7.3 noch ausführlich eingegangen.

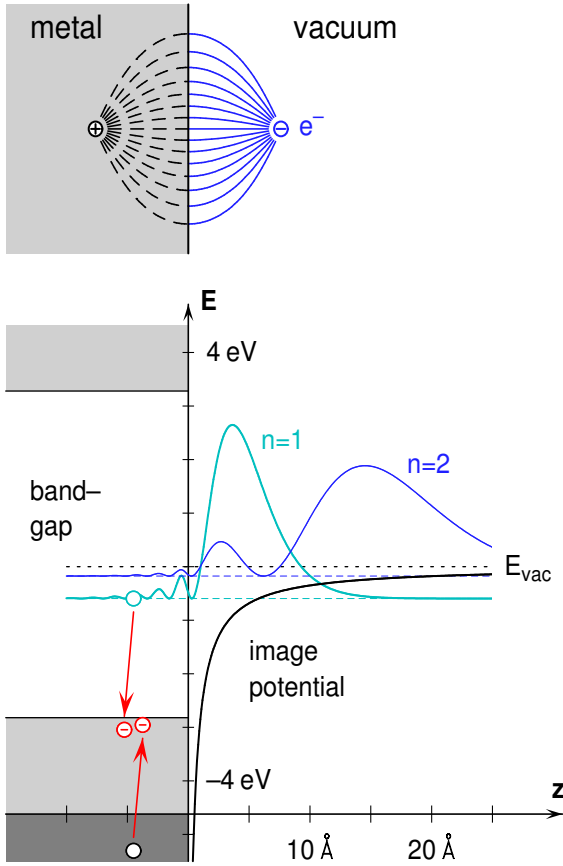
## 2.4 Bildpotentialzustände

Als Bildpotentialzustände bezeichnet man eine Klasse von normalerweise unbesetzten elektronischen Zuständen, die an der Grenzfläche zweier Materialien mit unterschiedlicher Polarisierbarkeit entstehen. Erste theoretische Überlegungen über Bildpotentialzustände an der Oberfläche von flüssigem Helium stammen von Cohen und Cole [43] sowie Shikin [44], bevor sie von Grimes und Brown mit Hilfe von Mikrowellenabsorption experimentell nachgewiesen wurden [45]. Echenique und Pendry machten 1978 erstmals Voraussagen über die Existenz von Bildpotentialzuständen vor Metalloberflächen [46], die experimentell mittels inverser Photoemission [47, 48] und später auch mit 2PPE [49] bestätigt wurden.

Die Entstehung der Bildpotentiale kann man sich am Konzept der Spiegelladung veranschaulichen (Abbildung 2.6). Bringt man ein Elektron vor ein neutrales Atom, so wird das Atom entsprechend seiner Polarisierbarkeit  $\alpha$  polarisiert und es entsteht ein anziehendes Potential, das im Grenzfall großer Abstände mit  $-\alpha/r^4$  skaliert. Für ein Elektron vor einer polarisierbaren Oberfläche erhält man somit aus der Superposition der atomaren Wechselwirkungspotentiale das sogenannte Bildpotential

$$V(z) = E_{\text{vac}} - \frac{Ze^2}{z}, \quad Z = \frac{1}{4} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}. \quad (2.13)$$

Dabei ist  $E_{\text{vac}}$  die Vakuumenergie,  $z$  der Abstand zur Oberfläche und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Elektronen sind in diesem Potential nur senkrecht zur Oberfläche gebunden und können sich parallel zur Oberfläche frei bewegen, wodurch eine eindimensionale Beschreibung der Bildpotentialzustände möglich ist. Hat man Materialien mit negativer Elektronenaffinität, das heißt, das Leitungsbandminimum



**Abb. 2.6:** Oben: Skizze des elektrischen Feldes für das Konzept der Spiegelladung. Unten: Energiediagramm für eine Cu(100)-Oberfläche zusammen mit den Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten beiden Bildpotentialzustände und dem Zerfallsprozess über inelastische Streuung mit Volumenelektronen. Dunkle (helle) Schattierungen entsprechen den gefüllten (unbesetzten) Volumenzuständen der projizierten Bandlücke.

$E_{\text{CBM}}$  liegt oberhalb der Vakuumenergie  $E_{\text{vac}}$ , so bildet sich zwischen dem anziehenden Bildpotential und der repulsiven Bandlücke ein Potentialtopf aus. Die dadurch entstehenden gebundenen elektronischen Zustände bilden eine dem Wasserstoffatom ähnliche Rydberg-Serie mit Energien

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{Z^2 Ry^*}{(n + a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (2.14)$$

aus, die zum Vakuumniveau hin konvergieren.  $n$  gibt die Quantenzahl des Zustands an und  $a$  den Quantendefekt [46], eine auch in der Atomphysik als Korrekturfaktor verwendete Größe.  $Ry^* = m_{\text{eff}} \cdot 13.6 \text{ eV}$  ist die in der Masse korrigierte Rydbergenergie.

Metalle reagieren aufgrund der hohen Elektronenbeweglichkeit instantan auf elektrische Felder, so dass man  $\epsilon \approx \infty$  annehmen kann. Dadurch ergibt sich  $Z = \frac{1}{4}$  (vgl. Gleichung 2.13). Für die Bindungsenergien der Bildpotentialzustände erhält man damit aus Gleichung 2.14

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{0.85}{(n + a)^2}. \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.6 sind das Bildpotential, sowie die berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten beiden Bildpotentialzustände bei der entsprechenden Bindungsenergie, für eine Cu(100)-Oberfläche dargestellt. Die dunkel schattierten Bereiche

stellen die besetzten Volumenbänder dar, die hell schattierten die unbesetzten Volumenbänder. Innerhalb des Metalls entsprechen die Wellenfunktionen der Bildpotentialzustände exponentiell gedämpften Blochwellen. Die Phasenanpassung zwischen den im reinen Bildpotential berechneten Wasserstoffwellenfunktionen im Vakuum und den gedämpften Blochwellen im Metall erfolgt über den Quantendefekt  $a$  [46, 50–52]. Die Größe des Quantendefekts hängt von der energetischen Position der Bildpotentialzustände relativ zu den Volumenzuständen ab. Dabei variiert  $a$  kontinuierlich von  $a = 0$  an der Leitungsbandunterkante bis  $a = 0.5$  am Valenzbandmaximum.

Durch die Analogie zum Wasserstoffproblem lassen sich einige einfache Skalierungsgesetze für die Eigenschaften der Bildpotentialzustände übernehmen. Für die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion, die über den Abstand  $z_n$ , dem Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsdichte, abgeschätzt werden kann, gilt

$$z_n = \frac{a_0}{Zm_{\text{eff}}}(n + a)^2. \quad (2.16)$$

Dabei ist  $a_0$  der Bohrsche Radius. Für kleine Abstände  $z$  von der Oberfläche ist die Form der Wellenfunktion  $\Psi_n$  unabhängig von der Quantenzahl  $n$  (für konstanten Quantendefekt  $a$ ) und skaliert damit für diese kleinen Abstände mit

$$|\Psi_n(z \approx 0)|^2 \propto \frac{Z^2 m_{\text{eff}}}{(n + a)^3}. \quad (2.17)$$

Der Zerfall der Elektronen aus den Bildpotentialzuständen geschieht in erster Näherung durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung  $\Gamma_{e-e}$ , also die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren. Dieser Zerfallskanal setzt sich im Wesentlichen aus drei Anteilen zusammen [53]:

$$\Gamma_{e-e} = \Gamma_{\text{bulk}} + \Gamma_{\text{vac}} + \Gamma_{\text{int}}. \quad (2.18)$$

Der erste Beitrag  $\Gamma_{\text{bulk}}$  berücksichtigt die lokale Wechselwirkung der Bildpotential-elektronen im Volumen mit den Volumenelektronen und skaliert damit offensichtlich mit dem Anteil der Wellenfunktion im Inneren des Festkörpers. In  $\Gamma_{\text{vac}}$  geht die Langreichweitigkeit der Coulombwechselwirkung ein, die für Elektronen im Vakuum die entscheidende Wechselwirkung darstellt. Der dritte Beitrag  $\Gamma_{\text{int}}$  ist ein reiner Oberflächeneffekt. Direkt an der Grenzfläche ist die Elektronendichte geringer, was zu einer deutlich kleineren gegenseitigen Abschirmung führt, die die Wechselwirkung der Elektronen drastisch erhöhen kann.  $\Gamma_{\text{vac}}$  und  $\Gamma_{\text{int}}$  heben sich an (100)- und (111)-Oberflächen allerdings größtenteils auf [53, 54], so dass der größte Beitrag für den Zerfall der Elektronen durch  $\Gamma_{\text{bulk}}$  gegeben ist. Eine Abschätzung dieses Beitrags liefert die sogenannte *bulk penetration approximation* über

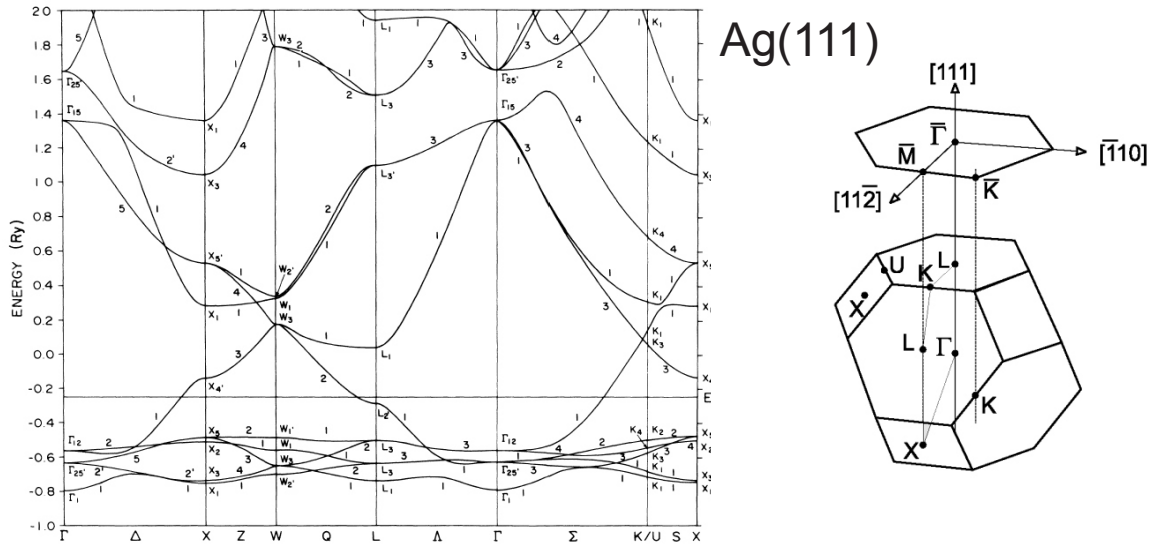
$$\tau \cong \frac{\hbar}{p \cdot \Gamma_{\text{bulk}}} \quad \text{mit} \quad p = \frac{\int_{\text{metal}} |\Psi_n(z)|^2 dz}{\int_{\text{total}} |\Psi_n(z)|^2 dz}. \quad (2.19)$$

$p$  gibt den Anteil der Wellenfunktion im Kristall an und ist für größere  $n$  nahezu konstant. Daraus ergibt sich für die Lebensdauer nach Gleichung 2.17 mit

$$\tau \propto n^3 \text{ für } n \rightarrow \infty \quad (2.20)$$

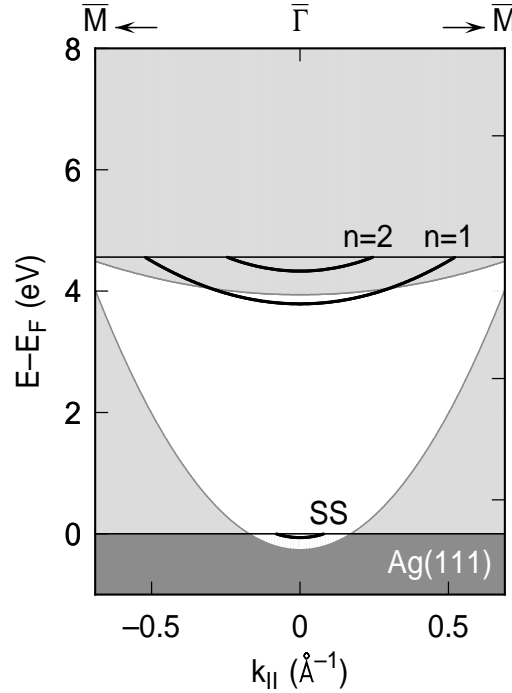
eine einfache Skalierung der Lebensdauer für die höheren Quantenzahlen. Dieses Skalierungsgesetz konnte sowohl für Cu(100) [55] als auch für Ag(111) [56, 57] mit Hilfe der Quantenbeatspektroskopie experimentell verifiziert werden. Eine ausführlichere Behandlung über die Zerfallsmechanismen von Elektronen an Oberflächen findet sich in [53, 58, 59].

## 2.5 Oberflächenbandstruktur von Ag(111)



**Abb. 2.7:** Mit Hilfe der Lokalen-Dichtefunktionaltheorie berechnete Volumenbandstruktur von Silber längs Richtungen hoher Kristallsymmetrie (nach [60]). Durch die Projektion der Volumenbänder auf die Oberflächen-Brillouinzone, wie rechts für Ag(111) dargestellt, erhält man die Oberflächenbandstruktur.

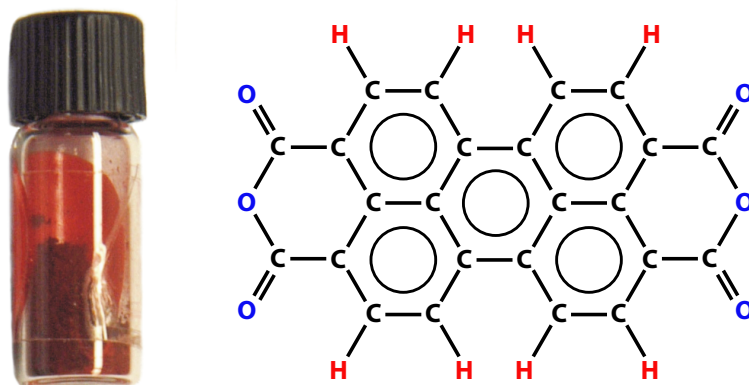
Im Silberkristall sind die Silberatome periodisch in der sogenannten fcc-Struktur angeordnet. Diese periodische Anordnung führt zur Ausbildung einer Bandstruktur. Abbildung 2.7 zeigt die mit Hilfe einer Lokalen-Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Volumenbandstruktur von Silber entlang verschiedener Richtungen hoher Kristallsymmetrie [60]. Die Oberflächen-Brillouinzone für Ag(111) erhält man durch die Projektion der Volumenbänder des Kristalls auf die (111)-Ebene wie in Abbildung 2.7 rechts dargestellt. Dadurch entsteht die in Abbildung 2.8 gezeigte Oberflächenbandstruktur. Die dunkelgrauen Flächen entsprechen dabei den gefüllten Volumenbändern, die hellgrauen den unbesetzten Volumenzuständen. Die Bandlücke ist



**Abb. 2.8:** Oberflächenbandstruktur von Ag(111). Die grau schattierten Bereiche zeigen die projizierten Volumenzustände, wobei die dunkel schattierten Bereiche besetzten Volumenbändern und die hell schattierten unbesetzten Volumenbändern entsprechen. Der besetzte Shockley-Oberflächenzustand (SS) und die ersten beiden Bildpotentialzustände  $n = 1, 2$  sind schwarz eingezeichnet. Nur der  $n = 1$  Bildpotentialzustand liegt für  $k_{\parallel} = 0$  in der Bandlücke. Alle höheren Zustände sind mit den Volumenzuständen entartet und daher Bildpotentialresonanzen.

weiß eingezeichnet. Für die Ag(111)-Oberfläche liegt die Leitungsbandunterkante im Bereich der Vakuumenergie. Dadurch liegt nur der  $n = 1$  Bildpotentialzustand für  $k_{\parallel} = 0$  in der Bandlücke, während der  $n = 2$  schon mit den Volumenzuständen entartet ist. Ab dem  $n = 2$  spricht man daher von Bildpotentialresonanzen. Eine weitere Besonderheit der (111)-Oberflächen ist die Bandlücke, die am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bis unter die Fermienergie reicht. Durch diesen Symmetriebruch an der Oberfläche entsteht unterhalb der Fermienergie ein besetzter Oberflächenzustand. Dieser Zustand wurde 1939 von Shockley im Rahmen eines Modells von quasi-freien Elektronen durch die Existenz einer Potentialbarriere an der Oberfläche theoretisch vorhergesagt [61] und wird deshalb als Shockley-Zustand bezeichnet. Damit unterscheidet sich die Ag(111)-Oberfläche stark von der Ag(100)-Oberfläche. Hier liegen die Vakuumenergie und die dagegen konvergierenden Bildpotentialzustände ungefähr in der Mitte der Bandlücke, wodurch es hier keine Volumenzustände gibt, an die die Bildpotentialzustände direkt koppeln können. Dort gibt es also nur reine Bildpotentialzustände und keine Bildpotentialresonanzen. Zusätzlich gibt es am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt keine Bandlücke, so dass sich dort auch kein Shockley-Zustand ausbilden kann.

## 2.6 PTCDA



**Abb. 2.9:** PTCDA als Pulver (links), sowie die chemische Strukturformel des PTCDA-Moleküls  $C_{24}H_8O_6$  (rechts).

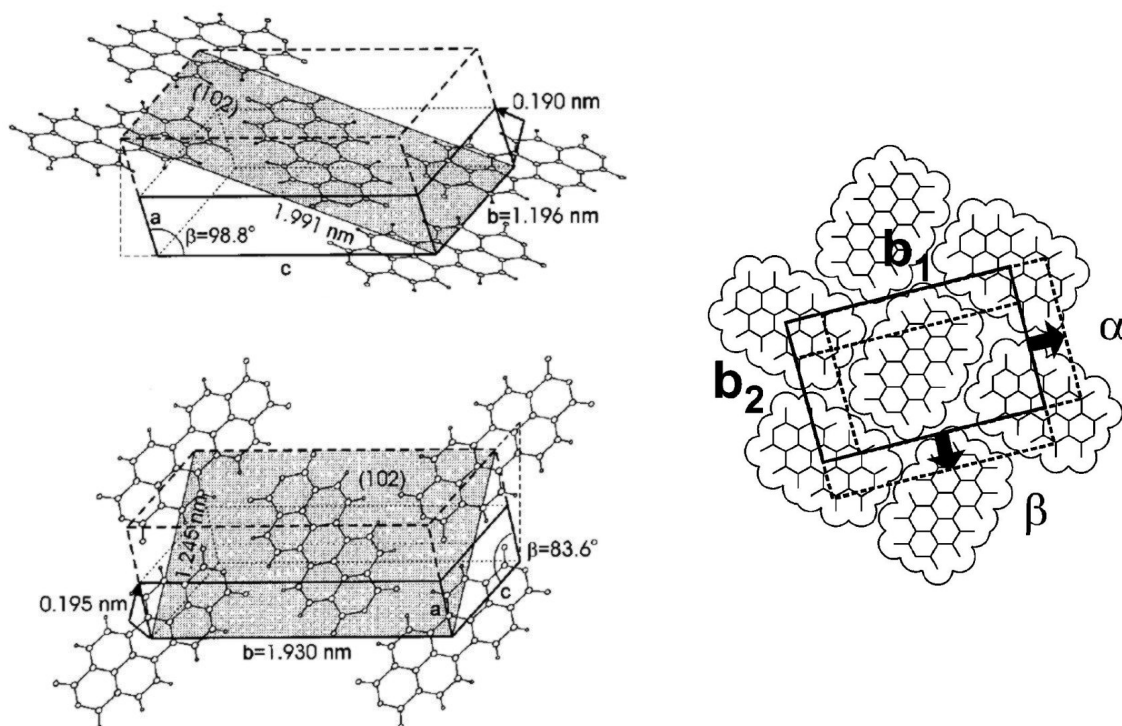
### 2.6.1 Das PTCDA-Molekül

Das PTCDA-Molekül (3,4,9,10-Perylen-Tetra-Carbonsäure-Dianhydrid) gehört zu der Gruppe der aromatischen Moleküle und zeichnet sich durch seine intensive Rotfärbung aus. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das PTCDA-Molekül besteht aus einem Perylenkern und zwei Anhydrid-Endgruppen, wodurch sich die Summenformel  $C_{24}H_8O_6$ , sowie ein Molekulargewicht von 392 amu ergibt. Die anhand der van der Waals-Radien berechnete Größe eines einzelnen PTCDA-Moleküls beträgt  $14.2 \text{ \AA} \times 9.2 \text{ \AA}$  [8]. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der Ring-Kohlenstoffatome wird eine ebene Bindung erzeugt, die für die planare Struktur des Moleküls verantwortlich ist. Pro Ring-C-Atom besetzt nun ein Valenzelektron das  $p_z$ -Orbital, das senkrecht zur Molekülebene orientiert ist. Diese halb besetzten  $p_z$ -Orbitale bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, welches charakteristisch für aromatische Moleküle ist. Die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome in den Endgruppen führt zu einem permanenten Quadrupolmoment, mit einer positiven Ladung im Zentrum des Moleküls und der negativen Ladung rund um die Endgruppen. Dieses Quadrupolmoment beeinflusst den Kristallaufbau, sowie die Ausbildung von Überstrukturen auf hochgeordneten Substraten [8].

PTCDA eignet sich sehr gut für die Vakuumsublimation mittels organischer Strahlepitaxie (OMBE), da es bei Zimmertemperatur einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt. Die Sublimationstemperatur liegt im Bereich von  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  und damit noch deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von etwa  $516 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der niedrige Dampfdruck sorgt zusätzlich dafür, dass die durch Sublimation hergestellten Schichten auch bei Raumtemperatur über lange Zeiten stabil sind.



### 2.6.2 Kristallstruktur von PTCDA



**Abb. 2.10: Links:** Kristallstruktur und Einheitszellen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Struktur von PTCDA. Die Abmessungen wurden mit Hilfe eines Transmissions-Elektronenmikroskops bestimmt (aus [62]).

**Rechts:** Schematische Darstellung der PTCDA (102)-Ebene. Die gestrichelten Linien stellen die Verschiebung der rechteckigen Einheitszelle zwischen zwei aufeinander folgenden PTCDA-Schichten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Struktur dar (aus [11]).

Für viele organische Moleküle gilt, dass sie in der kondensierten Phase mehrere Kristallstrukturen ausbilden können. Dieses Verhalten wird allgemein als Polymorphismus bezeichnet. Auch PTCDA ist in seiner kristallinen Form ein polymorpher Festkörper und bildet die sogenannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strukturen aus [63, 64]. Beide monoklinen Kristallstrukturen besitzen jeweils zwei Moleküle pro Einheitszelle, die nahezu koplanar mit der (102)-Netzebene liegen. Aufgrund des starken Quadrupolmoments der Anhydridgruppen ordnen sich die beiden Moleküle in der Einheitszelle nahezu senkrecht ( $\approx 80^\circ$ ) zueinander an. Dadurch bildet sich die sogenannte Fischgrätenstruktur aus (vgl. Abb. 2.10). Die Kristalle wachsen in einer echten Schicht-Stapel-Struktur, mit einem Abstand von  $d_{102} = 3.22 \text{ \AA}$  zwischen den Schichtebenen für die  $\alpha$ -Phase. Dies führt zu einer großen Überlappung der delokalisierten  $\pi$ -Elektronen in Stapelrichtung. Daraus resultiert eine starke Anisotropie sowohl in der Leitfähigkeit

als auch für die Dielektrizitätskonstante, da die Elektronen in Stapelrichtung eine größere Beweglichkeit besitzen als parallel zu den Schichten [63]. Für die Dielektrizitätskonstante findet man parallel zur Wachstumsrichtung  $\epsilon_{\parallel} = 4.5$  und senkrecht  $\epsilon_{\perp} = 1.9$  [65]. Da von der  $\beta$ -Phase keine Einkristalle herzustellen sind, wurde diese Struktur erst anhand von auf Salzsubstraten aufgedampften Kristalliten charakterisiert [64]. Die  $\beta$ -Phase besitzt einen geringfügig größeren Schichtebenenabstand von  $d_{102} = 3.25$  Å. Der große Unterschied zwischen beiden Phasen besteht in der Verschiebung der Einheitszelle in zwei aufeinander liegenden Lagen. Für die  $\alpha$ -Phase sind die Moleküle um 1.9 Å in Richtung der langen Achse der Einheitszelle verschoben [63], während für die  $\beta$ -Phase die Verschiebung um 1.95 Å entlang der kurzen Achse geschieht [64] (vgl. Abb. 2.10). Die Strukturparameter für beide PTCDA-Phasen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Welche der beiden PTCDA-Phasen sich ausbildet, hängt entscheidend von den Präparationsparametern, wie z.B. der Substrattemperatur  $T_S$ , ab. Bei hohen Wachstumstemperaturen ( $T_S \geq 400$  K) gehen die Filme ab der dritten Monolage zu einem 3D-Wachstum über und bilden bevorzugt große Kristallite in der  $\alpha$ -Phase. Für tiefe Wachstumstemperaturen ( $T_S \sim 160$  K) wachsen die Filme eher glatt und in der  $\beta$ -Phase. In dem Übergangstemperaturbereich zwischen Tief- und Hochtemperaturphase erwartet man eine Mischphase ( $\alpha$  und  $\beta$ ), die eventuell leicht durch Verspannungen modifiziert wird. Auf das spezielle Wachstumsverhalten von PTCDA auf Ag(111) wird in Abschnitt 2.7.2 noch ausführlich eingegangen.

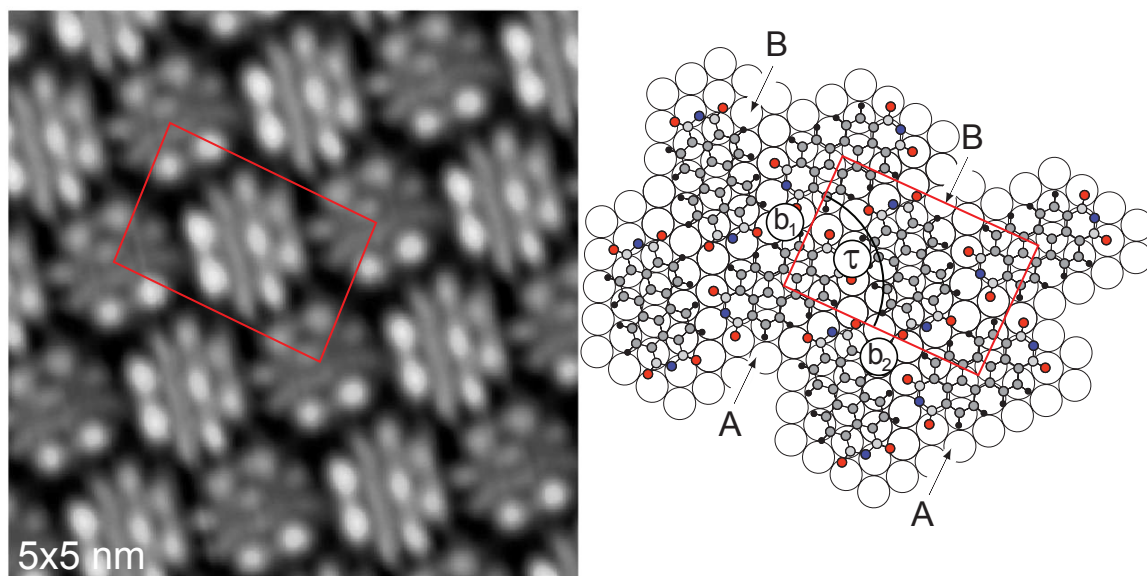
Struktur	$a$ (Å)	$b_1$ (Å)	$b_2$ (Å)	$\beta$ (°)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	$d_{102}$ (Å)
$\alpha$	3.74	11.96	19.91	98.8	766.5	3.22
$\beta$	3.78	19.30	12.45	83.6	780.8	3.25

**Tab. 2.1:** Die Strukturparameter für die beiden bekannten Kristallstrukturen von PTCDA (aus [62]).

## 2.7 Das PTCDA/Ag(111)-Modellsystem

In diesem Abschnitt soll das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem PTCDA auf Ag(111) vorgestellt werden. Im ersten Teil wird die Adsorptionsgeometrie der PTCDA-Moleküle für die erste Monolage beschrieben und das Bindungsmodell auf Ag(111) vorgestellt. Anschließend folgt die Diskussion des Multilagen-Wachstums von PTCDA auf Ag(111). Im letzten Abschnitt wird der bisherige Kenntnisstand der elektronischen Struktur von PTCDA auf Ag(111) zusammengefasst und diskutiert.

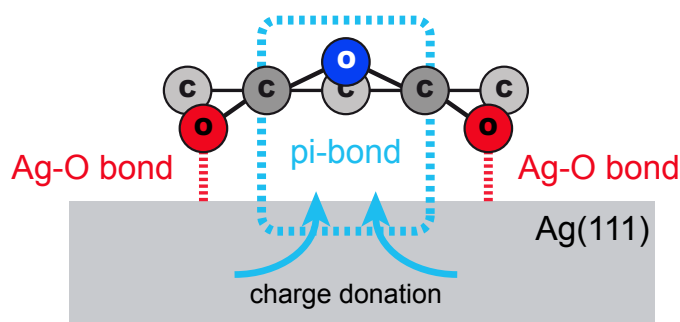
### 2.7.1 Adsorption und Bindung auf Ag(111)



**Abb. 2.11: Links:** STM-Aufnahme ( $5 \times 5$  nm) von einer Monolage PTCDA auf Ag(111) (aus [16]). Die Anordnung der Moleküle in der Fischgrätenstruktur ist klar erkennbar. Der rote Kasten markiert die Einheitszelle der PTCDA-Moleküle auf Ag(111).

**Rechts:** Realraum-Modell der Adsorptionsgeometrie für PTCDA/Ag(111) (aus [66]). Für die Abmessungen und Parameter der Einheitszelle siehe Text.

PTCDA adsorbiert bei Raumtemperatur auf Ag(111) in der Fischgrätenstruktur und bildet kommensurate  $\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$  Monolagen-Überstrukturen (vgl. Abbildung 2.11) mit sechs äquivalenten Rotationsdomänen. Die schräge Einheitszelle von einer geordneten Monolage PTCDA auf Ag(111) besteht aus zwei Molekülen in nichtäquivalenten Adsorptionsgeometrien und besitzt folgende Abmessungen:  $b_1 = 18.96$  Å,  $b_2 = 12.61$  Å,  $\gamma = 89^\circ$  [10]. Das Verhältnis von  $b_1$  zu  $b_2$  ist damit 3% bzw. 10% größer als die Einheitszelle des PTCDA-Kristalls in der  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Phase (vgl. Tabelle 2.1). Die Monolage PTCDA auf Ag(111) hat damit eher Ähnlichkeit mit der  $\beta$ -Phase, wobei die Einheitszelle aufgrund der Wechselwirkung mit dem Silbersubstrat allerdings leicht verkleinert ist. Innerhalb der Einheitszelle ist der Winkel zwischen beiden Molekülen  $77^\circ$  [66, 67], so dass nur eines der beiden Moleküle entlang der Silberatome des Substrats ausgerichtet sein kann (Molekül A in Abbildung 2.11), während das zweite Molekül um ca.  $17^\circ$  dazu verdreht ist (Molekül B in Abbildung 2.11). Durch diese leicht unterschiedliche Adsorptionsgeometrie unterscheiden sich die Moleküle leicht in ihrer Ladungsverteilung, was unter anderem in der unterschiedlichen Helligkeit der Moleküle in den STM-Aufnahmen erkennbar wird (vgl. Abbildung 2.11). Beide PTCDA-Moleküle adsorbieren auf einem Brückenplatz, das heißt, der zentrale Kohlenstoffring beider Moleküle sitzt zwischen den Silberatomen des Substrats [66, 67]. Der Abstand der Moleküle, sowie ihrer einzelnen Bestandteile, von der Oberfläche

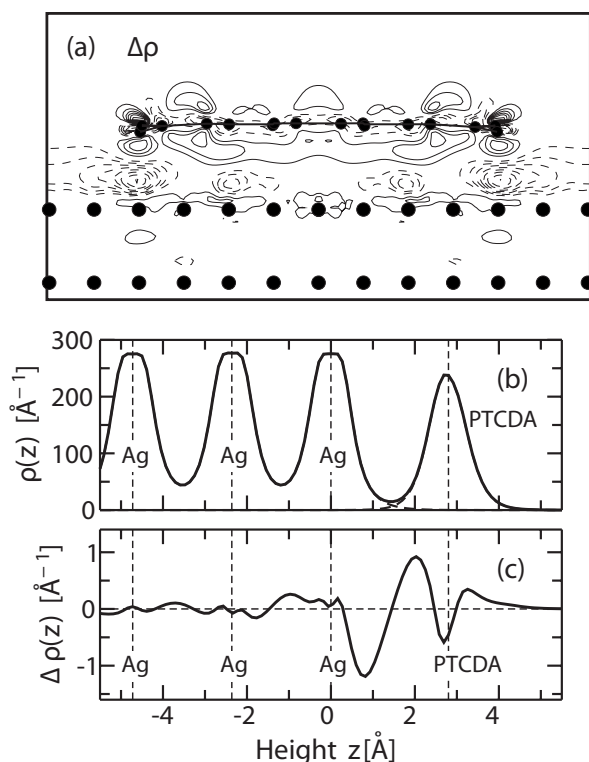


**Abb. 2.12:** Illustration der zwei voneinander unabhängigen Bindungsmechanismen von PTCDA auf Ag(111). Der erste Bindungsmechanismus resultiert aus einem Ladungstransfer von Metallelektronen in das unbesetzte LUMO des Moleküls, wodurch eine attraktive  $\pi$ -Bindung entsteht. Der zweite Mechanismus geschieht über eine lokale Bindung zwischen den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe und dem Silbersubstrat, welche zu einer lokalen Verbiegung des Moleküls führt.

lässt sich mit Hilfe der *Normal-incidence-X-ray-standing-wave*-Technik (NIXSW) bestimmen. Hierbei erhält man einen mittleren Abstand von  $2.86 \text{ \AA}$  [14], der deutlich kleiner ist als der Abstand der Moleküle im PTCDA-Kristall (vgl. Tabelle 2.1).

Die chemische Bindung der Moleküle an die Oberfläche setzt sich dabei aus zwei unabhängigen, sich aber gegenseitig verstärkenden Mechanismen zusammen (vgl. Abbildung 2.12). Der erste Mechanismus geschieht über einen Elektronentransfer vom Metallsubstrat in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Das LUMO stellt ein delokalisiertes  $\pi$ -System dar und besitzt damit eine große räumliche Ausdehnung. Dadurch trägt das gesamte Molekül zur Bindung bei. Durch den delokalisierten Charakter der Bindung ist diese nicht besonders sensitiv auf die lokale Umgebung, wie z.B. die atomare Struktur des Moleküls oder Substrats. Durch den Elektronentransfer wird das vorher unbesetzte LUMO unter das Fermi-niveau gezogen und halb gefüllt [1, 14, 66–68]. Dieser Mechanismus kann allerdings nicht den einzigen Beitrag zur Bindung darstellen, da ansonsten PTCDA eine ähnliche Bindungsstärke wie Perylen besitzen müsste. Für Perylen auf Ag(111) beobachtet man aber eine deutlich schwächere Bindung der Moleküle an die Oberfläche [17, 69]. Der zweite Beitrag zur Bindung des Moleküls kommt von den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppen. Die Sauerstoffatome induzieren eine Spiegelladung im Metall, wodurch es zu einer attraktiven Wechselwirkung kommt. Dieser Bindungsmechanismus hat einen stark lokalisierten Charakter. Er hängt damit empfindlich von der exakten atomaren Position ab und führt zu einer ortsspezifischen Bindung. Durch die attraktive Anziehung zwischen den negativ geladenen Carboxyl-Sauerstoffatomen und ihrer positiven Spiegelladung im Metall kommt es zu einer Verbiegung des Moleküls, wobei die Carboxyl-Sauerstoffatome näher zur Oberfläche gezogen werden, während das mittlere Sauerstoffatom weiter von der Oberfläche weg geschoben wird (vgl. Abbildung 2.12 und [14]).

Die Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichteanäherung (DFT-LDA) lie-



**Abb. 2.13:** (a) Seitenansicht der integrierten Ladungsdichtedifferenz  $\Delta\rho$  eines einzelnen PTCDA-Moleküls nach Adsorption auf der Ag(111)-Oberfläche.  $\Delta\rho$  berechnet sich aus der Differenz der Ladungsdichte eines einzelnen adsorbierten PTCDA-Moleküls und der Summe der Ladungsdichten der sauberen Silberoberfläche und eines PTCDA-Moleküls in der Gasphase. Durchgezogene (gestrichelte) Linien entsprechen Bereichen positiven (negativen) Elektronentransfers. (b) Gesamtladungsdichte  $\rho(z)$  nach lateraler Integration über die Oberflächen-Einheitszelle. Durchgezogene Linien entsprechen dem adsorbierten System, während die beiden gestrichelten Linien (kaum sichtbar) der einzelnen Ag(111)-Oberfläche und einer einzelnen Monolage PTCDA entsprechen. (c) Differenzplot  $\Delta\rho(z)$  der in (b) dargestellten Kurven (Abb. aus [66]).

fert nun einen noch tieferen Einblick in die beiden Bindungsmechanismen. Mit Hilfe der DFT-LDA Rechnungen kann man die Änderungen der intramolekularen Bindungslängen nach der Adsorption auf Ag(111) berechnen [14, 66]. Durch die teilweise Besetzung des LUMO, werden, dort wo das LUMO seine Maxima besitzt, die C-C-Bindungen verkürzt, wodurch der bindende Charakter verstärkt wird. Zusätzlich vergrößern sich die C-C-Bindungslängen an den Minima des LUMO. Außerdem wird die C-O-Doppelbindung leicht vergrößert, wodurch die Sauerstoffatome leichter eine Bindung mit den Silberatomen eingehen können. Zusätzliche Informationen über die Bindung der Moleküle erhält man durch die Betrachtung der Differenz zwischen der Ladungsdichte eines einzelnen adsorbierten PTCDA-Moleküls auf der Oberfläche und der Summe der Ladungsdichten der sauberen Silberoberfläche und einem PTCDA-Molekül in der Gasphase. Das bedeutet die Ladungsdichtedifferenz berechnet sich über  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{PTCDA:Ag(111)}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{PTCDA}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Ag(111)}}(\mathbf{r})$ . In Abbildung 2.13 (a) ist der Querschnitt der Ladungsdichtedifferenz integriert entlang der kurzen Seite des PTCDA-Moleküls gezeigt. Abbildung 2.13 (b) zeigt die Gesamtladungsdichte  $\rho(z) = \int \rho(\mathbf{r}) dx dy$  integriert über die Einheitszelle für das adsorbierte Molekül (durchgezogen) und für die Silberoberfläche und das einzelne PTCDA-Molekül (gestrichelt). Der Einfluss der Substrat-Adsorbat Wechselwirkung wird in Abbildung 2.13 (c) sicht-

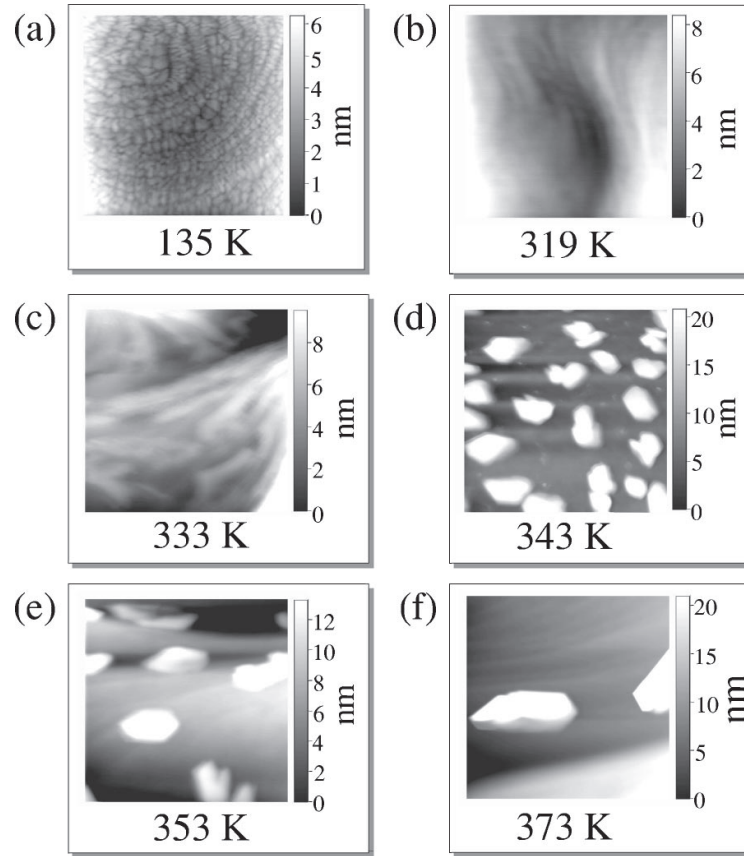
bar. Hier ist wiederum die Ladungsdichtedifferenz dargestellt, allerdings für die in (b) dargestellten Kurven. Der Haupteffekt durch den Ladungstransfer bei Adsorption des Moleküls ist eine Abnahme der Elektronendichte direkt über dem Silbersubstrat ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) und eine Zunahme innerhalb des Moleküls. Diese Zunahme der Elektronendichte findet ca.  $1 \text{ \AA}$  oberhalb und unterhalb des Moleküls statt, während man eine leichte Abnahme direkt in der Molekülebene beobachtet (bei  $z = 2.8 \text{ \AA}$ ). Diese Zunahme ist stark asymmetrisch und geschieht nach der Hybridisierung mit den Silberzuständen größtenteils unterhalb des Moleküls durch die teilweise Besetzung des LUMO. Zusätzlich beobachtet man eine starke Änderung der Elektronendichte direkt unterhalb der Carboxyl-Sauerstoffatome. Dies ist ein klares Indiz für eine lokale Bindung zwischen den Sauerstoffatomen des PTCDA und den Silberatomen.

Neben der DFT-LDA-Methode, die eine Adsorptionshöhe von  $2.8 \text{ \AA}$  sowie einen signifikanten Ladungstransfer liefert [66, 70], existieren noch andere DFT-Methoden zur Berechnung des Systems PTCDA/Ag(111). In der generalisierten Gradientenapproximation mit dem Perdew-Burke-Ernzerhof Funktional (GGA-PBE) erhält man eine Adsorptionshöhe von  $3.5 \text{ \AA}$  und ebenfalls einen Ladungstransfer zwischen Substrat und den Molekülen [14, 71]. Mit dem Perdew-Wang Funktional (GGA-PW91) erhält man eine Adsorptionshöhe von  $3.2 \text{ \AA}$  verbunden mit einer sehr starken Verbiegung des Moleküls allerdings keinen Ladungstransfer [72]. Alle unterschiedlichen DFT Methoden haben das Problem, dass sie die langreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung der Moleküle nicht berücksichtigen können, die zusätzlich zu den beiden bereits diskutierten Bindungsmechanismen vorhanden ist. Die DFT-LDA-Methode liefert damit die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, da sie sowohl die Adsorptionshöhe, als auch den Ladungstransfer und die Verkipfung der Moleküle beschreiben kann.

Die Bindungsenergie der PTCDA-Moleküle in der ersten Monolage ist experimentell nicht bestimmbar, da die erste Lage durch die Chemisorption nicht intakt von der Oberfläche desorbiert [1, 10]. Die Bindungsenergien, die man aus den DFT Rechnungen erhält, variieren stark. Mit DFT-LDA erhält man eine Bindungsenergie von  $3 \text{ eV}$  pro Molekül [66], während man mit DFT-GGA-PW91 ein deutlich kleinere Bindungsenergie von  $0.5 \text{ eV}$  pro Molekül erhält [72]. Anhand der temperaturprogrammierten Desorptionsexperimente (TPD) kann man auf eine Bindungsenergie schließen, die deutlich größer als  $k_B T$  (mit  $T > 550 \text{ K}$ ) sein sollte (vgl. Abbildung 2.15).

### 2.7.2 Wachstumseigenschaften auf Ag(111)

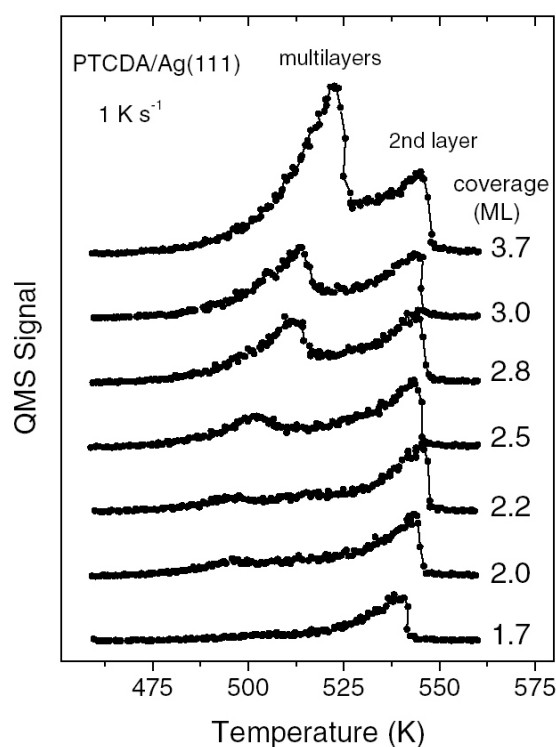
In diesem Abschnitt soll nun auf das Wachstumsverhalten von PTCDA auf Ag(111) eingegangen werden, speziell im Bezug auf unterschiedliche Wachstumstemperaturen. Untersucht man das Wachstumsverhalten für unterschiedliche Wachstumstemperaturen  $T_g$  mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM), so zeigen sich vier unterschiedliche Morphologien in Abhängigkeit von  $T_g$  [11]. Für  $T_g = 135 \text{ K}$  erhält man Mesa-ähnliche Strukturen, das heißt kleine hügelartige Strukturen ( $\approx 0.01 \mu\text{m}^2$ ), die



**Abb. 2.14:**  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen der Morphologie von  $50 \text{ \AA}$  PTCDA-Filmen gewachsen auf Ag(111) für unterschiedliche Wachstumstemperaturen (aus [11]). Für Details siehe Text.

entlang der Stufen der Silberoberfläche angeordnet sind (vgl. Abbildung 2.14a). Diese kleinen Hügel sind durch  $0.5 - 1 \text{ nm}$  tiefe Täler voneinander getrennt. Für ein Wachstum bei Raumtemperatur erhält man eine sehr glatte geschlossene Oberfläche, die die verdeckten Stufen der Silberoberfläche durch laterale Wellen auf Mikrometergröße widerspiegelt (vgl. Abbildung 2.14b). Für  $T_g = 335 \text{ K}$  zeigt sich ein Übergangsregime, indem sich verschiedene Facetten ausbilden. Diese Facetten sind überwiegend parallel zu den Stufen des Silberkristalls angeordnet, haben eine Länge im Mikrometerbereich und sind  $100 - 200 \text{ nm}$  breit (vgl. Abbildung 2.14c). Für höhere Wachstumstemperaturen ( $T_g > 343 \text{ K}$ ) bilden sich große Inseln durch Wachstum von Kristalliten. Die Größe dieser Inseln (durch die Inseln abgedeckte Fläche) steigt mit der Wachstumstemperatur von  $\approx 0.1 \mu\text{m}^2$  bei  $343 \text{ K}$  auf  $\approx 5 \mu\text{m}^2$  bei  $413 \text{ K}$  an, während die Dichte der Inseln abnimmt (vgl. Abbildung 2.14d-f).

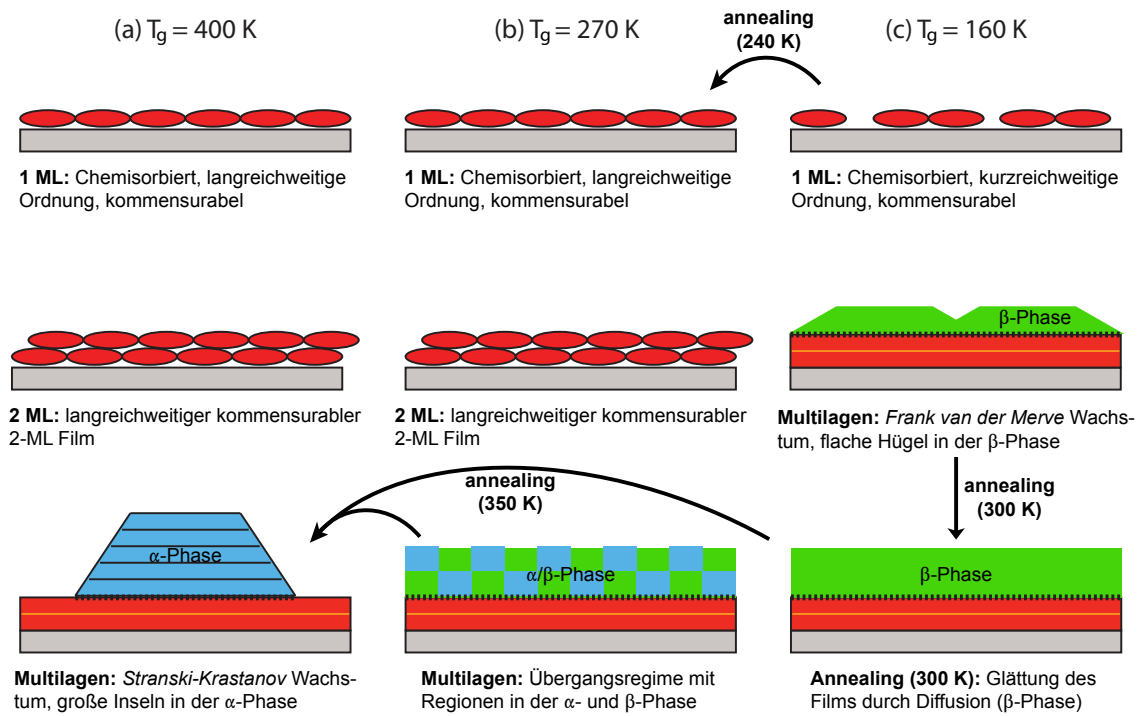
Im Folgenden wird unter Zuhilfenahme von SPA-LEED-, STM- und TPD-Ergebnissen noch detaillierter auf die Struktur der unterschiedlichen Filme eingegangen. Für sehr tiefe Wachstumstemperaturen ( $T_g \leq 110 \text{ K}$ ) zeigt die erste Monolage PTCDA



**Abb. 2.15:** TPD-Spektren für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen auf Ag(111). Der Peak bei 540 K, der in Sättigung geht, stammt von der Desorption der zweiten Monolage, die stärker an die Oberfläche gebunden ist. Die Moleküle der ersten Monolage sind chemisorbiert und desorbieren aufgrund ihrer starken Bindung nicht intakt. Der Peak bei ca. 520 K stammt von der Desorption der dritten und höheren Lagen (aus [10]).

keinerlei Strukturen im LEED-Bild [10], woraus sich auf eine nichtvorhandene laterale Ordnung schließen lässt. Dies wird durch STM-Aufnahmen bestätigt, die bei dieser Temperatur ebenfalls ungeordnete Schichten zeigen [15, 17]. Erst ab  $T_g = 160 \text{ K}$  zeigt die erste Monolage die kommensurate Überstruktur von kurzreichweitigen, geordneten Domänen [10]. Zusätzlich zeigt sich in HREELS- und UPS-Messungen, dass sich die PTCDA-Moleküle bei diesen tiefen Adsorptionstemperaturen in einem chemisorbierten Zustand befinden, der sich leicht von dem stabilen Zustand bei Raumtemperatur unterscheidet [73, 74]. Dieser Zustand ist nur bis 190 K stabil und wird deshalb auch als *precursor state* bezeichnet. Oberhalb dieser Temperatur wächst die Monolage in einer langreichweitig geordneten kommensuraten Überstruktur (vgl. Abschnitt 2.7.1). Die zweite Monolage wächst nun kommensurabel auf der ersten Monolage auf und zwar in einer der  $\beta$ -Phase ähnlichen Struktur [3]. Der Transfer der lateralen Ordnung der ersten auf die zweite Monolage wird durch die chemische Bindung mit dem Silbersubstrat und dem damit verbundenen Unterschied zum PTCDA-Festkörper ermöglicht. Dadurch bildet sich auch eine stärkere Bindung zwischen den ersten beiden Monolagen im Vergleich zur Bindung der Moleküle im PTCDA-Festkörper aus.





**Abb. 2.16:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsprozesse für PTCDA-Filme auf Ag(111), gewachsen bei 400 K (a), 270 K (b) und 160 K (c). Für weitere Details siehe Text.

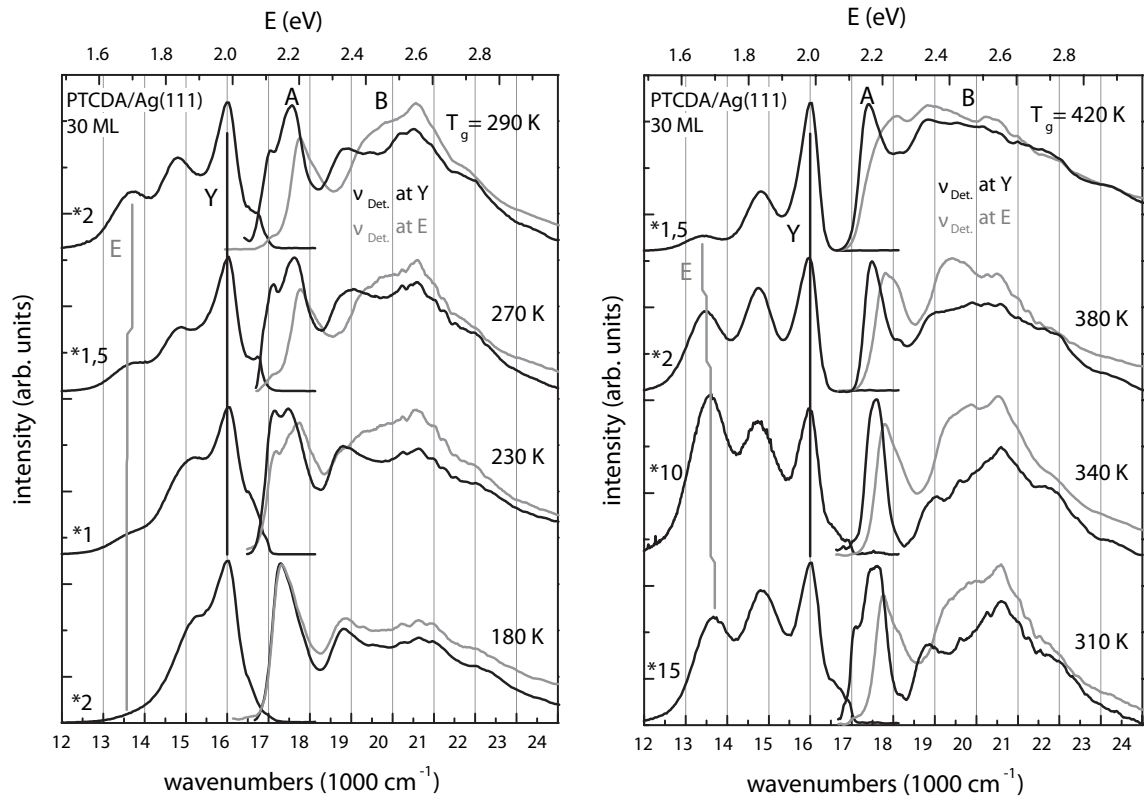
Dies zeigt sich in den TPD-Messungen in Abbildung 2.15. Die erste Monolage kann in den TPD-Spektren nicht detektiert werden, da die Moleküle durch ihre starke Bindung an die Oberfläche nicht intakt desorbieren. Der klar separierte und sättigende Peak bei 540 K stammt von der, im Vergleich zum PTCDA-Festkörper, stärker gebundenen zweiten Monolage. Die höheren Lagen liefern einen nicht-sättigenden Peak bei  $\sim 520$  K. Der Einfluss der starken Bindung der Moleküle an der PTCDA/Ag(111) Grenzfläche auf das Wachstumsverhalten wird im Vergleich zu PTCDA auf Au(111) deutlich [75]. Dort ist die Bindung der Moleküle an die Oberfläche deutlich schwächer, obwohl die Gitterkonstanten für Ag und Au nahezu identisch sind. Auf Au(111) wächst die zweite Monolage in der thermisch stabileren  $\alpha$ -Phase.

Das Wachstum von PTCDA Multilagen hängt nun stark von der Substrattemperatur während des Wachstumsvorgangs ab. Für hohe Temperaturen ( $T_g = 400$  K) erhält man ab der dritten Monolage ein *Stranski-Krastanov*-Wachstum, wobei die dadurch entstehenden Inseln der thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -Phase des PTCDA-Festkörpers entsprechen. Das heißt, zwischen der zweiten und der dritten Monolage entsteht eine sogenannte *misfit*-Ebene, wodurch die Verspannungen aufgehoben werden, die in den ersten beiden Monolagen vorhanden sind. Für tiefe Temperaturen ( $T_g = 160 - 200$  K) erhält man ab der dritten Monolage ein *Frank-van-der-Merve*-Wachstum, welches der Struktur der  $\beta$ -Phase des PTCDA-Festkörpers entspricht. Die

Filme sind aber nicht perfekt glatt, sondern besitzen eine hügelähnliche Struktur, die durch ein kinetisches Aufräumen der Filme während des Wachstums entsteht. Auch hier existiert eine *misfit*-Ebene zwischen der zweiten Monolage und den höheren Lagen, so dass die kommensurate Struktur der ersten beiden Lagen nicht an die höheren Lagen weitergegeben wird. Das Wachstum in der  $\beta$ -Phase bei tiefen Temperaturen wird höchstwahrscheinlich durch die kleinere Abweichung zu den ersten beiden Monolagen begünstigt, stellt aber eine metastabile Phase dar. Heizt man die Oberfläche nun kurzzeitig auf 300 K, verschwindet die Hügelstruktur und man erhält flache Filme in der  $\beta$ -Phase. Ein längeres Heizen auf 350 K führt zur Diffusion der PTCDA-Moleküle ab der dritten Monolage und zur Ausbildung der für die hohen Wachstumstemperaturen beobachteten Inselstruktur. Beide Prozesse sind irreversibel. Für Wachstumstemperaturen um 300 K existiert ein Übergangsregime, indem die gewachsenen Filme sehr glatt sind, aber ab der dritten Monolage sowohl Bereiche in der  $\alpha$ - als auch in der  $\beta$ -Phase enthalten. Mit steigender Wachstumstemperatur steigt auch das Verhältnis von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Phase kontinuierlich an, bis bei 400 K nur noch Kristallite der reinen  $\alpha$ -Phase vorhanden sind. Eine Zusammenfassung der Wachstumseigenschaften von PTCDA auf Ag(111) ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Zusammenfassend ist zu sagen, dass für PTCDA auf Ag(111) kein reines epitaktisches Wachstum möglich ist, da durch die Fehlanpassung des Substrats an der Grenzfläche nur die ersten beiden Monolagen wirklich epitaktisch wachsen.

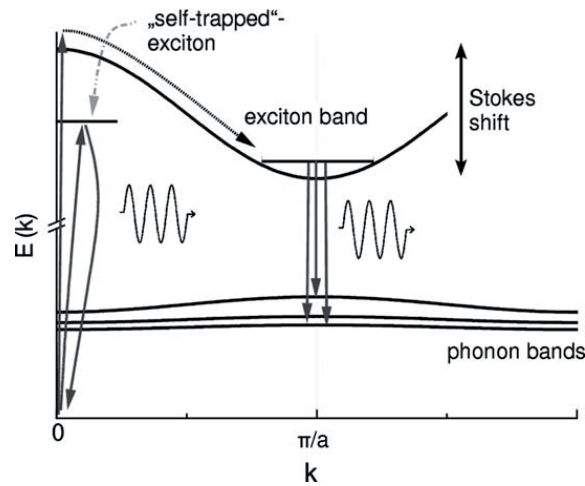
### 2.7.3 Optische Eigenschaften von PTCDA auf Ag(111)

Die optischen Spektren von PTCDA zeigen sehr unterschiedliche Strukturen, je nachdem, ob man Einzelmoleküle, Lösungen oder Filme untersucht. Einzelne PTCDA-Moleküle in Helium-Tröpfchen zeigen extrem scharfe Linien in ihren Absorptionsspektren [76]. Den  $S_0 \rightarrow S_1[0,0]$ -Übergang findet man dort bei 2.6 eV. Für PTCDA-Moleküle in einer Dimethylsulfoxid-Lösung erhält man deutlich breitere Banden, sowohl für die Absorption als auch für die Emission. Hier ist der  $S_0 \rightarrow S_1[0,0]$ -Übergang in der Absorption stark rotverschoben und liegt bei 2.39 eV [77]. Zusätzlich dazu sind noch die Übergänge zwischen dem Grundzustand  $S_0$  und den ersten drei angeregten vibronischen Zuständen von  $S_1$  im Absorptionsspektrum bei höheren Energien identifizierbar. Ein weiterer breiter Zustand bei etwa 2.23 eV wird einem Charge-Transfer-Exziton zugeordnet. Der Abstand der Maxima von Emission und Absorption, auch Stokes-Verschiebung genannt, liegt im Bereich  $< 0.1$  eV. In Abbildung 2.17 sind Photolumineszenz (PL) und Photolumineszenzanregungs (PLE) Messungen für 30 ML PTCDA-Filme auf Ag(111) für unterschiedliche Wachstumstemperaturen dargestellt [78]. Im Vergleich zu den PTCDA-Spektren in Lösung erhält man eine starke Rotverschiebung der Lumineszenz und damit eine Stokes-Verschiebung von etwa 0.2 eV. Auffällig ist die starke Abhängigkeit der PL- und PLE-Spektren von der Substrattemperatur während des Wachstums. Die PL-Spektren bestehen im Wesentlichen aus drei



**Abb. 2.17:** Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungs-Spektren von 30 ML PTCDA-Filmen auf Ag(111) für unterschiedliche Wachstumstemperaturen  $T_g$ . Alle Spektren wurden bei 20 K aufgenommen. Die PLE-Spektren wurden an den markierten Positionen E und Y gemessen (aus [78]).

dominierenden Banden: Der dominierende Peak liegt für alle Wachstumstemperaturen bei 1.98 eV und wird als *Y* bezeichnet. Die Notation ist den in der Literatur für PTCDA verwendeten Bezeichnungen angepasst [79]. Er wird der Emission aus dem [0-0]-Übergang eines Frenkel-Exzitons zugeordnet. Da der *Y*-Peak bei allen Wachstumstemperaturen am stärksten ist, repräsentiert er die exzitonische Emission sowohl aus der  $\alpha$ -Phase (Hochtemperatur) als auch aus der  $\beta$ -Phase (Tieftemperatur), ist also unabhängig von der strukturellen Ordnung. Der Peak bei 1.86 eV, der relativ zum dem *Y*-Peak zu niedrigeren Energien hin verschoben ist, wird dem [0-1]-Übergang zugeordnet. Er stellt also einen Übergang in einen angeregten vibronischen Zustand dar. Der dritte Peak im PL-Spektrum wird mit *E* bezeichnet, ebenfalls nach der Notation in [79]. Die Intensität von *E* variiert stark mit der Wachstumstemperatur  $T_g$ . Für  $T_g = 180$  K ist er kaum sichtbar, dann erreicht er sein Maximum bei  $T_g = 340$  K und nimmt für größere  $T_g$  wieder ab. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit steht *E* in Verbindung mit dem Übergangsbereich von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Phase. Der Peak *E* wird einem exzimerähnlichen Zustand zugeordnet, der in dichtgepackten Molekülkristallen häufig auftritt und für eine Rotverschiebung sorgt. Für dünne PTCDA-Filme auf KCl



**Abb. 2.18:** Schematische Darstellung der Exzitonen-Bandstruktur und der exzitonenischen Prozesse in einem PTCDA-Film (aus [78]).

wurde dieser Zustand auch beobachtet, allerdings im Gegensatz zu den Messungen auf Ag(111) der reinen  $\beta$ -Phase zugeordnet [79].

Theoretische Rechnungen der Exzitonen-Bandstruktur von PTCDA ergeben ein Exzitonenband mit negativer Elektronenmasse (vgl. Abbildung 2.18) [80, 81]. Die Art des Exzitons ist jedoch noch nicht endgültig geklärt, da sowohl Modelle basierend auf reinen Frenkel-Exzitonen [81], als auch Modelle mit gemischten Frenkel-Charge-Transfer-Exzitonen [80] die optischen Eigenschaften beschreiben können. Durch die negative Dispersion findet die Emission am Zonenrand in ein Gitterphononenband statt, wie in Abbildung 2.18 dargestellt. Der Übergang in ein Phononenband ist aus Gründen der Impulserhaltung nötig.

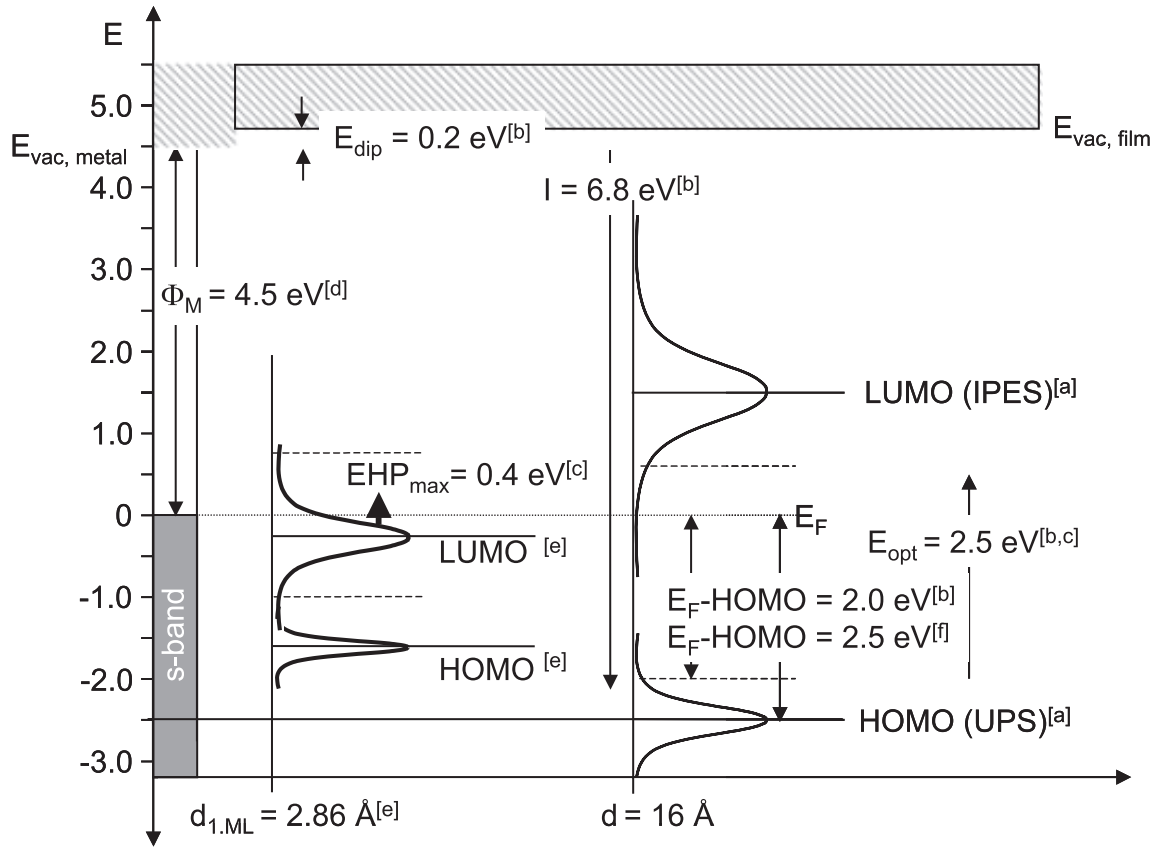
Ein Zustand der ausschließlich für PTCDA auf Ag(111) beobachtet wird, ist die schmale Schulter an der hochenergetischen Flanke von  $Y$  bei etwa 2.05 eV. Er wird als  $Y'$  bezeichnet. Dieser blauverschobene Zustand tritt für Wachstumstemperaturen  $T_g = 180 - 340$  K auf, also auch im Übergangsregime zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase und wird aus diesem Grund strukturellen Defekten zwischen beiden Regionen zugeordnet. Ein Indiz dafür zeigen Experimente bei denen PTCDA-Filme zunächst bei  $T_g = 180$  K gewachsen und anschließend bei 300 K getempert wurden. Dies führt zu einem drastischen Intensitätsanstieg von  $Y'$ . Ein nachfolgendes Tempern bei 350 K führt wieder zu einem Einbruch in der Signalstärke [78]. Eine mögliche Erklärung für den  $Y'$ -Zustand ist die Bildung von sogenannten *self-trapped* Exzitonen, also Exzitonen, die durch eine lokale Gitterverzerrung hervorgerufen werden und damit energetisch abgesenkt sind (vgl. Abbildung 2.18). Diese Gitterverzerrungen können durch die Fehlstellen in dem Übergangsregime zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase entstehen, wofür es auch Anhaltspunkte in Röntgenbeugungs-[11] und SPA-LEED-Experimenten [10] gibt. Dort beobachtet man eine leichte Verspannung der PTCDA-Schichten in diesem Temperaturbereich.

Da die *self-trapped* Exzitonen stark lokalisiert sind, zeigen sie keine Dispersion, wodurch ihre Absorptions- und Emissionsbanden überlappen. Dies ist auch in den PL- und PLE-Spektren erkennbar. Für hohe Wachstumstemperaturen sind die PL- und PLE-Spektren klar getrennt und das PLE-Spektrum besteht aus einem breiten Band *B* und einem schärferen Zustand *A*. *A* wird dem [0-0]-Übergang bei  $k = 0$  zugeordnet. Durch die negative Dispersion des Exzitonenbandes entsteht die Stokesverschiebung von 0.2 eV. Im Übergangsregime taucht allerdings eine rotverschobene Schulter *A'* im PLE-Spektrum auf, die parallel zu dem *Y'*-Zustand im PL-Spektrum entsteht. Durch das *self-trapped* Exziton wird also die Stokeslücke gefüllt.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Beobachtung, dass die Lumineszenz für die ersten beiden Monolagen PTCDA auf Ag(111) komplett unterdrückt wird [82]. Durch die starke Kopplung der ersten beiden Monolagen an das Metallsubstrat zerfallen die Exzitonen nichtstrahlend über Zustände im Metall. Dadurch wird die Ausnahmestellung der ersten beiden Monolagen gegenüber den dickeren PTCDA-Schichten nochmals unterstrichen.

## 2.7.4 Elektronische Zustände auf Ag(111)

Dieser Abschnitt widmet sich den elektronischen Zuständen von PTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche. In kombinierten UPS- und IPS-Messungen findet man für dicke PTCDA-Filme auf Ag(111) ( $> 20$  ML) die Peakposition des HOMO bei -2.5 eV und die des LUMO bei +1.5 eV [9]. Die Energien sind dabei relativ zum Ferminiveau angegeben. Für dünnere Filme ( $\sim 5$  ML) verkleinern sich beide Werte um ca. 0.2 eV, sie rücken also näher ans Ferminiveau heran. Dies kann durch die bessere Abschirmung der  $N - 1$ - oder  $N + 1$ -Zustände durch das Metall erklärt werden. Für die PTCDA-Monolage entstehen durch die starke Bindung der Moleküle an die Oberfläche neue Zustände bei -0.3 eV, -1.6 eV und +0.7 eV [1, 67, 73]. Hierbei entspricht der Zustand bei -1.6 eV dem HOMO des Moleküls, während der Zustand bei -0.3 eV aus dem ursprünglichen LUMO entsteht. Das LUMO wird durch die starke Bindung der ersten Monolage unter das Ferminiveau gezogen und dadurch teilweise besetzt. Der Zustand bei +0.7 eV ist ein sogenannter Grenzflächenzustand (*Interface state*, IS), auf den in Kapitel 4 noch ausführlich eingegangen wird. Die Transportbandlücke für dicke PTCDA-Filme auf Ag(111) beträgt nach Ref. [9] 3.8 eV und berechnet sich aus dem Peak zu Peak-Abstand zwischen HOMO und LUMO (abzüglich 0.2 eV aufgrund von intramolekularen Vibrationen). Die anhand der UPS/IPES-Messungen bestimmte Transportbandlücke beinhaltet allerdings nicht die Exzitonen-Bindungsenergie und sollte deshalb größer sein als die optische Bandlücke, die in Absorptionsexperimenten auf ca. 2.3 eV bestimmt wurde [83]. Damit würde sich für PTCDA eine Exzitonen-Bindungsenergie von ca. 1.5 eV ergeben. Vor Kurzem wurde allerdings vorgeschlagen, nicht den Peak-zu-Peak-Abstand als Maß für die Transportbandlücke zu nehmen, sondern die Flanke des jeweiligen Zustands. Dies repräsentiert den am stärksten relaxier-



**Abb. 2.19:** Übersicht über die elektronische Struktur für das System PTCDA/Ag(111) (aus [16]). Sowohl die Daten für die Monolage (links), als auch für die Multilagen (rechts) sind dargestellt. Die abgebildeten Daten stammen aus (a) Ref. [9], (b) Ref. [19], (c) Ref. [83], (d) Ref. [84], (e) Ref. [14] und (f) Ref. [85]. Für weitere Details siehe Text.

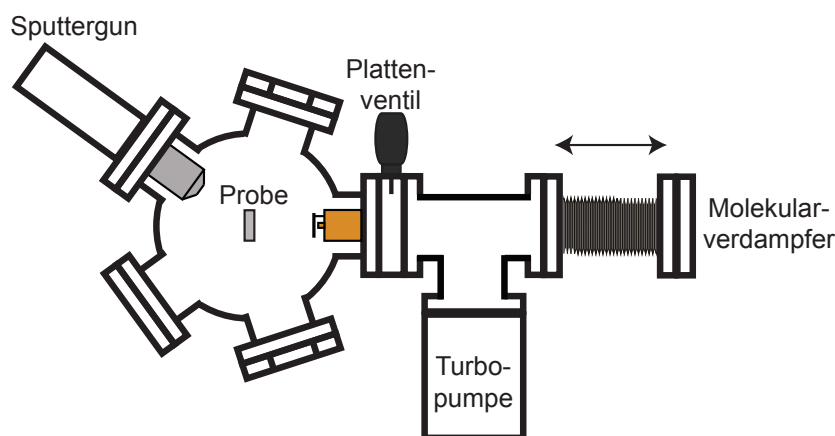
ten Zustand. Dadurch erhält man eine deutlich geringere Transportbandlücke und eine kleinere Exzitonen-Bindungsenergie. Für Absorptionsexperimente an der Monolage, gemessen mit *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS), erhält man ein Absorptionsmaximum bei  $\sim 0.4 \text{ eV}$  [83]. Die Absorption in der Monolage wird also durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren (EHP) im Metall dominiert. Die Austrittsarbeit steigt durch die Adsorption von PTCDA leicht an. In der Literatur variieren die Werte zwischen  $\Delta\Phi = 0.1 - 0.2 \text{ eV}$  [1, 19]. Eine Zusammenfassung der elektronischen Zustände für das System PTCDA/Ag(111) ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

## Kapitel 3

# Experimentelles

Im ersten Teil dieses Kapitels sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Apparaturen vorgestellt werden. Die Durchführung der Messungen erfolgte dabei an zwei unterschiedlichen Apparaturen, für die jeweils die Ultrahochvakuumkammern, sowie das dazugehörige Lasersystem samt optischem Aufbau beschrieben werden. Danach wird kurz auf die 2PPE-Messungen an der sauberen Ag(111)-Oberfläche eingegangen, die die Vorexperimente für Messungen an der Grenzfläche PTCDA/Ag(111) darstellen. Der anschließende Teil des Kapitels widmet sich der Präparation und Charakterisierung der sauberen und mit PTCDA bedeckten Ag(111)-Probe. Den Abschluss bildet eine Diskussion der mit Hilfe von XPS verwendeten Methode zur Schichtdickenbestimmung der PTCDA-Bedeckungen.

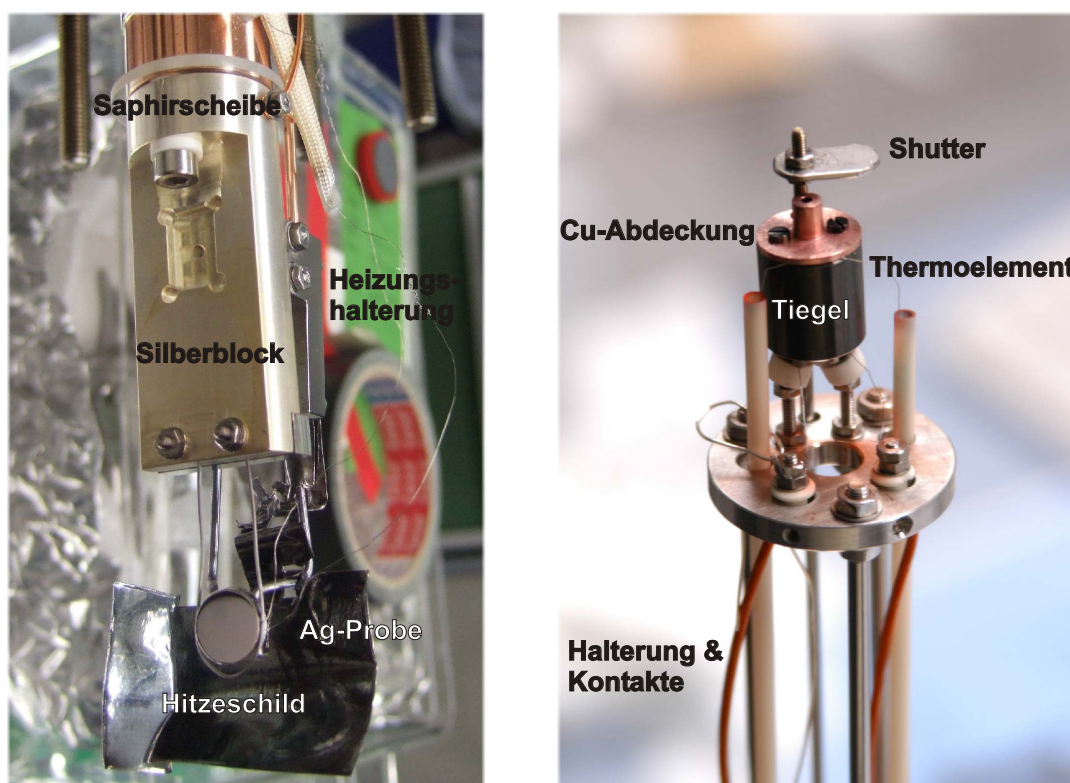
### 3.1 Präparationskammer und Manipulator



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Präparationskammer, bestehend aus einer Sputterquelle und einem Molekularverdampfer. Der Molekularverdampfer ist verfahrbar und kann mit einem Plattenventil von der Kammer abgekoppelt werden.

Für die Präparation der PTCDA-Schichten auf Ag(111) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Präparationskammer sowie ein Manipulatorkopf samt Probenhalterung





**Abb. 3.2: Links:** Bild des Probenhalters. Der Silberkristall ist zwischen einen U-förmigen Wolframdraht geklemmt, der an einem Silberblock befestigt wird. Eine Saphirscheibe gewährleistet guten thermischen Kontakt und elektrische Isolation zum Manipulator. Das Heizen der Probe geschieht über ein hinter der Probe platziertes Wolframfilament, wobei ein Hitzeschild die Heizleistung verstärkt.

**Rechts:** Bild der Knudsenzelle des Molekularverdampfers. Das PTCDA-Pulver befindet sich in einem Reagenzglas innerhalb des Tiegels.

neu konzipiert und gebaut. Dabei stand vor allen Dingen die kompakte Bauweise sowohl für die Präparationskammer als auch für den Manipulatorkopf im Vordergrund. Dies war nötig, da zum einen der Manipulator nur einen z-Verschub von 40 cm besaß und zum anderen die Deckenhöhe der Labore eine limitierende Größenvorgabe waren. Der schematische Aufbau der Präparationskammer ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Kammer ist mit einer Sputtergun (IQE 11/35, Ion Source, Specs), einer Druckmessröhre und einem Molekularverdampfer für die PTCDA-Präparation ausgestattet. Zwei Fenster ermöglichen die Kontrolle der Probenposition. Der Molekularverdampfer wird über eine Turbomolekularpumpe (TMH 071, Pfeiffer) gepumpt und kann über ein Plattenventil von der Präparationskammer abgetrennt werden. Dies hat den Vorteil, dass man den Verdampfer neu befüllen kann, ohne die gesamte Ultrahochvakuumkammer belüften zu müssen. Nach jedem Füllvorgang wird der Molekularverdampfer zunächst getrennt ausgeheizt, bevor er wieder an die Kammer angekoppelt wird.



Der Molekularverdampfer wurde an der Universität Würzburg in der Arbeitsgruppe um Prof. Umbach entwickelt und konstruiert (Abbildung 3.2 rechts). Er besteht aus einer Knudsenzelle, in der das PTCDa-Pulver (Abbildung 2.9) in einem kleinen Reagenzglas gelagert wird. Der Tiegel wird über zwei Filamente geheizt, die über mehrere Wicklungen in feinen Bohrungen innerhalb des Tiegels verlaufen. Ein Kupferdeckel mit einer ca. 1.5 mm großen Öffnung schließt den Tiegel ab. Durch diese Konstruktion erhält man eine nahezu gradientenfreie Temperatur im Inneren des Ofens und dadurch gleichmäßige Verdampfungsraten. Die Temperatur des Verdampfers wird über ein Typ-K Thermoelement bestimmt, das zwischen Tiegel und Kupferdeckel geklemmt ist. Über eine Drehdurchführung besteht die Möglichkeit, einen Shutter vor die Öffnung des Verdampfers zu drehen und damit den Molekülstrahl zu blockieren. Dies ermöglicht es, erst eine konstante Verdampfungstemperatur für den Molekülstrahl einzustellen, bevor man mit der Probenpräparation beginnt. Der gesamte Verdampfer ist zusätzlich über einen Wellbalg verschiebbar gelagert.

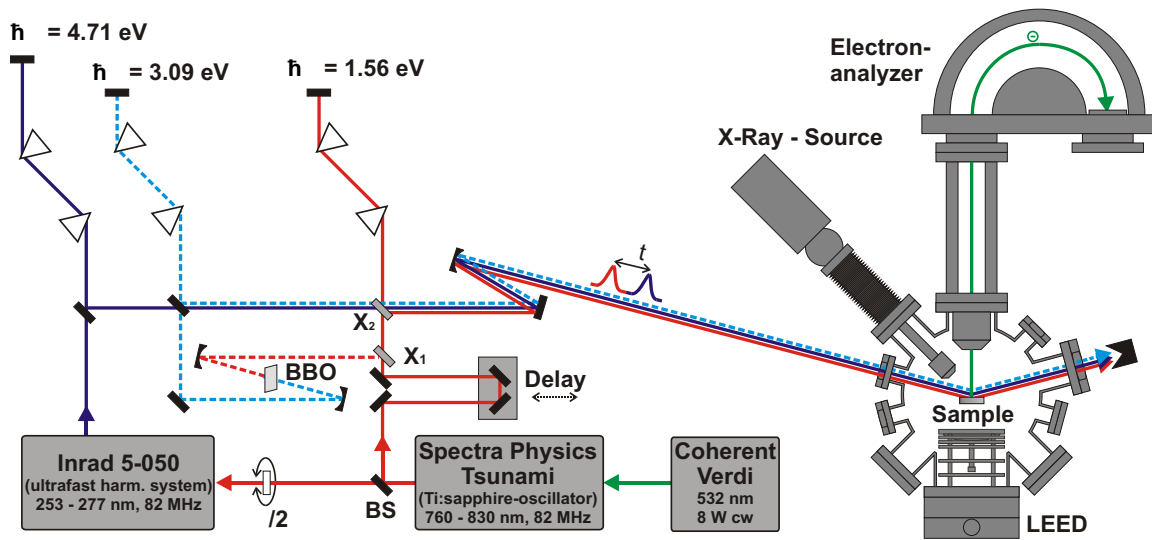
Der auf der Präparationskammer angebrachte Manipulator stammt von der Firma VG und verfügt über einen z-Verschub von 40 cm. Dieser Verschub ist nötig, um die Probe von der Präparationskammer in die Messebene der jeweiligen Messkammer zu bringen. Eine Kühlung des Manipulators mit flüssigem Stickstoff ist über eine Kapillare möglich. Der Probenhalter besteht aus einem massiven Feinsilberblock, an dem über einen U-förmigen Wolframdraht die Silberprobe befestigt ist (Abbildung 3.2 links). Die Temperaturmessung der Probe erfolgt über ein Typ-K Thermoelement, das zwischen Wolframdraht und Probe geklemmt wird. Der gesamte Probenhalter ist über eine Saphirscheibe mit dem Manipulator verbunden, wodurch ein guter thermischer Kontakt sowie elektrische Isolation gewährleistet wird. Die minimale Probentemperatur bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff beträgt 80 K. Die Probenheizung erfolgt über ein Wolframfilament, das zwischen zwei Tantaldrähte punktgeschweißt wurde und sich direkt hinter der Probe befindet. Hinter dem Filament ist zusätzlich noch ein Hitzeschild angebracht, um die Heizleistung des Filaments zu verstärken.

Die Präparationskammer samt Manipulator wurde so konzipiert, dass sie zu beiden in dieser Arbeit verwendeten UHV-Kammern kompatibel ist. Dadurch wird gewährleistet, dass die Probenpräparation an beiden Kammern mit den selben Parametern und Instrumenten durchgeführt werden kann, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

## 3.2 Experiment ZAPES II

### 3.2.1 Ultrahochvakuumkammer ZAPES II

Die UHV-Kammer ZAPES II (**Z**eit-**A**ufgelöste-**P**hoto**E**missions-**S**pektroskopie **II**) ist im Rahmen der Doktorarbeit von K. Schubert geplant und konstruiert worden [56]. Sie ist prinzipiell aus drei einzelnen Vakuumkammern zusammengesetzt: einer Pumpenkammer, einer Messkammer und einer Präparationskammer. Die untere Pumpenkam-



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung von UHV-Kammer und optischem Aufbau zur zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission an der Apparatur ZAPES II. Die von einem Ti:Saphir Oszillator gelieferten kurzen Laserpulse im nahen Infrarotbereich werden über einen Strahlteiler aufgeteilt, wobei ein Teil frequenzverdreifacht wird. Optional kann über zwei Klappspiegel  $X_1$  und  $X_2$  statt der Kombination IR/UV nach Frequenzverdopplung auch die Kombination Blau/UV genutzt werden.

mer ist aus Edelstahl gefertigt und verfügt über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU520), sowie eine selbstgebaute Titansublimationspumpe. In der UHV-Kammer wird standardmäßig ein Basisdruck von  $4 \times 10^{-11}$  mbar erreicht. In der Mitte befindet sich die kugelförmige Messkammer, die komplett aus  $\mu$ -Metall gefertigt ist. Dadurch wird eine magnetische Abschirmung gegenüber dem Erdmagnetfeld erreicht. Dies ist insbesondere für die Detektion von niederenergetischen Elektronen wichtig. An der Messkammer sind an den größeren Flanschen eine LEED-Optik (Spectraleed, Omicron) und ein hemisphärischer 1D-Halbkugelanalysator (HSA150, VSW) angebracht. Außerdem steht noch eine Röntgenquelle (XR50, Specs) für Röntgenphotoemission (XPS) zur Verfügung. Über mehrere kleine Flansche besteht die Möglichkeit, die Laserstrahlen unter verschiedenen Einfallswinkeln in die UHV-Kammer einzukoppeln. In den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an der ZAPES II betrug der Winkel zwischen den eingestrahlichten Laserpulsen und den detektierten Elektronen  $75^\circ$ . Den oberen Teil der UHV-Kammer bildet die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Präparationskammer.

Der Elektronenanalysator wurde in [86] ausführlich charakterisiert und soll hier nur kurz vorgestellt werden. Er besitzt einen Bahnradius von 150 mm und verfügt über ein Array von fünf Channeltrons, die in der energiedispersiven Richtung des Analysators nebeneinander angebracht sind. Dadurch registriert jedes Channeltron Elektro-

nen leicht unterschiedlicher kinetischer Energie. Die in [86] bestimmte Energie- und Winkelauflösung des Analysators beträgt  $\Delta E = 22$  meV, bzw.  $\Delta\alpha = \pm 1.4^\circ$ . Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Elektronenanalysator können hier nicht mehrere Emissionswinkel gleichzeitig registriert werden, sondern nur Elektronen, die die Probe nahezu parallel zur Symmetrieachse des Analysators verlassen. Winkelabhängige Messungen müssen deshalb durch sukzessives Drehen der Probe durchgeführt werden. Ein Vorteil dieses Systems ist sein großer Dynamikbereich. Es können maximale Zählraten von bis zu  $5 \times 10^5$  Ereignissen/s detektiert werden, bei einem sehr geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

### 3.2.2 Lasersystem und optischer Aufbau

Das Lasersystem (Abbildung 3.3) besteht aus einem Titan:Saphir-Oszillator (Tsunami, Spectra Physics), der von einem diodengepumpten Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser (VERDI-V10, Coherent) mit einer Leistung von 8 W gepumpt wird. Es stehen Pulse mit einer Pulsenergie von ca. 15 nJ (1.2-1.3 W cw-Leistung) bei einer Repetitionsrate von 82 MHz und einer Zentralwellenlänge von 760 bis 830 nm zur Verfügung. Ein Teil dieser IR-Pulse wird mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Frequenzverdreifachers (*Tripler*, Inrad Model 5-050, Ultrafast Harmonic System) in einem zweistufigen nichtlinearen Prozess in UV-Pulse konvertiert. Die Ausgangsleistung des Triplers ist über eine  $\lambda/2$ -Platte stufenlos regelbar. Beide Strahlengänge durchlaufen zur Kompensation der Dispersion vor der Einkopplung in die Kammer jeweils getrennt voneinander Prismenkompressoren. UV- und IR-Pulse werden vor ihrem Eintritt in die UHV-Kammer kollinear überlagert und mit einem Fokussierspiegel der Brennweite 50 cm unter einem Winkel von  $15^\circ$  auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe einer variablen Verzögerungsstrecke, die im IR-Strahlengang eingebaut ist, lassen sich beide Laserpulse relativ zueinander verzögern. Die Laserpulse können sowohl außerhalb der Kammer mit nichtlinearen optischen Methoden (Auto- und Kreuzkorrelation), als auch innerhalb der Kammer mit 2PPE charakterisiert werden. Die per Autokorrelation bestimmte Pulslänge des Titan:Saphir-Oszillators beträgt typischerweise  $\tau_{\text{IR}} \simeq 55$  fs. Die UV-Pulslänge beträgt typischerweise  $\tau_{\text{UV}} \simeq 65$  fs. Die Wellenlänge der Laserpulse wird über ein Spektrometer bestimmt (SD-1000, Ocean Optics). Zusätzlich zu den oben beschriebenen Strahlengängen besteht die Möglichkeit anstatt der IR-Pulse das frequenzverdoppelte Licht zu verwenden. Über einen 1 mm dicken Typ-I BBO-Kristall wird durch SHG blaues Licht erzeugt. Durch die Dicke des Kristalls wird die Pulslänge zwar nahezu verdoppelt ( $\tau_{\text{Blau}} \simeq 100$  fs), allerdings stehen dadurch Laserpulse mit genügend großer Leistung zur Verfügung. Der Vorteil dieses Lasersystems gegenüber dem in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen liegt in der hohen Repetitionsrate bei gleichzeitig kleinerer Impulsenergie. Dadurch werden pro Laserpuls weniger Elektronen photoemittiert. Dies führt zu einer Minimierung von Raumladungseffekten oder Mehrphotonenprozessen und erhöht das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

## 3.3 Experiment ZAPES

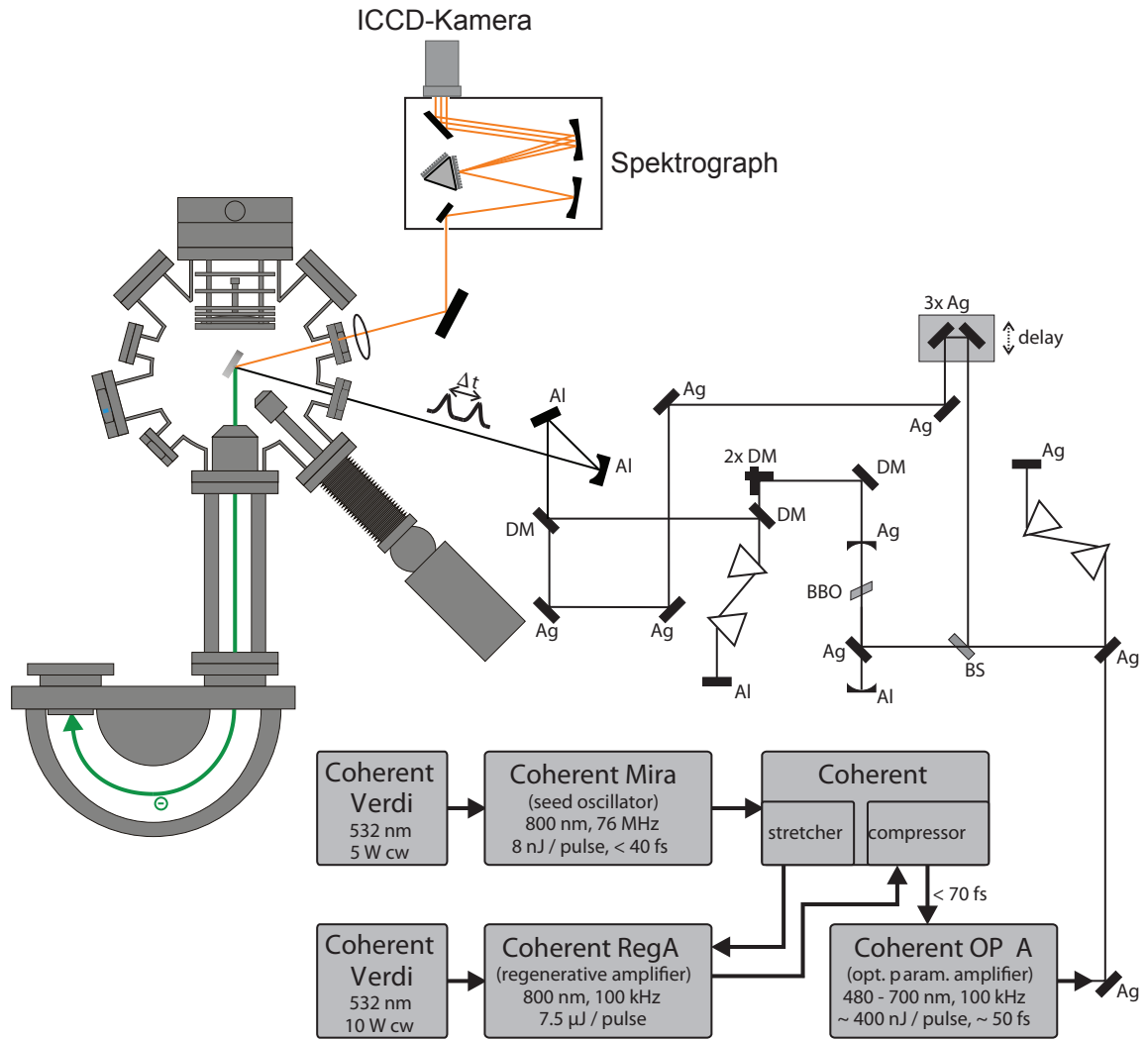
### 3.3.1 Ultrahochvakuumkammer ZAPES

Die UHV-Apparatur ZAPES wurde für die zeitaufgelösten 2PPE- und Photolumineszenz-Messungen für dicke PTCDA-Schichten genutzt. Die Kammer ist im Rahmen der Doktorarbeit von W. Berthold entstanden und dort detailliert beschrieben [86]. Im unteren Teil der Kammer befinden sich eine Turbomolekularpumpe (TMU520, Balzerz) und eine Titansublimationspumpe (USP035, Balzerz), mit denen ein Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar erreicht wurde. Im mittleren Teil der Kammer befindet sich ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG511, Balzerz), sowie ein 3-Gitter-LEED (Er-LEED, Specs) und eine Röntgenröhre (XR3-E2, VG Microtec). Das Kernstück der Kammer ist der hemisphärische 2D-Elektronenanalysator (Phoibos 150, Specs). Den oberen Teil der Kammer bildet die schon in Abschnitt 3.1 vorgestellte Präparationskammer.

Der 2D-Elektronenanalysator wurde von J. Güdde und M. Rohleder in Betrieb genommen und charakterisiert. Dies ist detailliert in [87] beschrieben. Der Hauptunterschied zu dem in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten 1D-Elektronenanalysator besteht in der Möglichkeit, gleichzeitig die Energie und den Emissionswinkel der Elektronen zu bestimmen. Dies geschieht über einen ortssensitiven zweidimensionalen Detektor und ein ausgefeiltes Linsensystem, das die Elektronen winkeltreu auf den Eintrittsspalt des Halbkugelanalysators abbildet. Damit lässt sich in einer einzigen Messung ein Ausschnitt aus der Oberflächenbandstruktur aufnehmen. Der zweidimensionale Detektor besteht aus zwei hintereinanderliegenden Multi-Channel-Plates, die die Elektronen vervielfachen, und einem Phosphorschirm. Der Phosphorschirm wird von einer CCD-Kamera ausgelesen, die außerhalb der Kammer angebracht ist. Bei voll ausgesteuerter Kamera erreicht man dadurch einen Dynamikbereich von ca. 3.5 Größenordnungen. Je nach Linsenmodus können nun unterschiedlich große Winkelbereiche detektiert werden. Im sogenannten *Wide Angular Mode* erreicht man bei 10 eV Passenergie und 1.7 eV mittlerer kinetischer Energie eine Winkelakzeptanz von  $\pm 13^\circ$  und eine Winkelauflösung von  $\Delta\alpha = 0.42^\circ$ . Die Energieauflösung des gesamten Experiments, das heißt unter Berücksichtigung der Analysatorauflösung und der Bandbreite der Laserpulse, beträgt  $\Delta E = 29$  meV. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Linsenmodi, der CCD-Kamera und der Datenverarbeitung findet man in [87–90].

### 3.3.2 Lasersystem und optischer Aufbau

Das an der ZAPES-Apparatur verwendete Lasersystem ist ein kommerzielles Verstärkersystem der Firma Coherent mit anschließender optisch-parametrischer Verstärkung (OPA, Coherent) (siehe Abbildung 3.4). Das Verstärkersystem besteht aus einem Titan:Saphir-Oszillator (Mira Seed, Coherent), der von einem Nd:YVO4-Festkörper-



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung von UHV-Kammer und optischem Aufbau zur zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission, sowie zur zeitaufgelösten Photolumineszenz Messung an der Apparatur ZAPES. Für weitere Details siehe Text.

laser (VERDI-V5, Coherent) gepumpt wird. Der Oszillator versorgt den regenerativen Titan:Saphir-Verstärker (RegA, Coherent) mit Pulsen von 35-40 nm Bandbreite bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm, einer Pulsenergie von ca. 8 nJ und einer Repetitionsrate von 76 MHz. Bevor die Pulse in den Verstärker eingekoppelt werden, durchlaufen sie noch einen Stretcher, der die Pulse verlängert, um eine Beschädigung im Verstärker aufgrund zu hoher Leistungsdichten zu verhindern. Der Verstärker selbst wird ebenfalls von einem VERDI-V10 kontinuierlich gepumpt, wodurch einerseits eine hohe Stabilität der Ausgangsleistung gewährleistet wird und andererseits hohe Repetitionsraten von bis zu 250 kHz möglich sind. Die Pulse die den Verstärker verlassen, werden anschließend wieder komprimiert, so dass schlussendlich Pulse mit Pulsenergien von 6  $\mu\text{J}$ , einer Pulslänge von 70 fs und einer Repetitionsrate von 100 kHz

zur Verfügung stehen. Im optisch-parametrischen Verstärker können in einem durchstimmbaren Wellenlängenbereich von 480-700 nm Pulse mit Pulsenergien von 400 nJ pro Puls bei einer Repetitionsrate von 100 kHz und Pulslängen von  $\sim 50$  fs erzeugt werden. Nach Austritt aus dem OPA werden die Pulse zunächst in einem Prismenkompressor komprimiert, um die Pulslängen in der Kammer zu optimieren. Anschließend werden die Pulse mithilfe eines Strahlteilers aufgespalten. Ein Teil läuft über eine Verzögerungsstrecke, während der zweite Teil in einem Typ-I-BBO-Kristall frequenzverdoppelt wird. Nach erneuter Kompression der frequenzverdoppelten Pulse werden beide Teilstrahlen wieder kollinear überlagert und auf die Probe in der Kammer fokussiert. Für Experimente an PTCDA/Ag(111) verwendet man typischerweise Wellenlängen von 532 nm ( $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV). Die Energie der frequenzverdoppelten Pulse liegt dabei mit  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV knapp unterhalb der Austrittsarbeit von PTCDA/Ag(111) (siehe Abschnitt 4.1), wodurch der Untergrund durch Einphotonenprozesse möglichst gering gehalten wird.

### 3.3.3 Photolumineszenz Aufbau

Für die an der ZAPES-Apparatur durchgeführten Photolumineszenz-Messungen wurde zur Anregung der Lumineszenz das in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Lasersystem verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Das Lumineszenz-Licht der Probe wird über eine Linse und einen Spiegel in den Spektrographen eingekoppelt. Der Nachweis erfolgt anschließend über einen abbildenden Spektrographen in symmetrischer Czerny-Turner-Konfiguration (Shamrock SR-303i, Andor Technology). Der Spektrograph hat eine Brennweite von 303 mm und verfügt über zwei unterschiedliche Gitter, die über die Software ausgewählt werden können. Das erste Gitter verfügt über 1200 Striche/mm und hat eine Blazewellenlänge von 300 nm. Für die Lumineszenzmessungen wurde das zweite Gitter verwendet, das 200 Striche/mm und eine Blazewellenlänge von 700 nm hat. In der Ausgangsebene des Spektrographen befindet sich eine kühlbare, mit einem Bildverstärker ausgestattete CCD-Kamera (iStar 720, Andor Technology). Die CCD-Kamera verfügt über einen digitalen Delay-Generator und kann mit einer Zeitauflösung von bis zu 1.2 ns geschaltet werden. Für die zeitaufgelösten Messungen wird der Spektrograph auf den Laserpuls getriggert, um dann mit Hilfe des digitalen Delay-Generators die zeitabhängige Messung durchzuführen. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrographen sowie der CCD-Kamera findet man in [91, 92].

## 3.4 Charakterisierung der sauberen Ag(111)-Oberfläche mit 2PPE

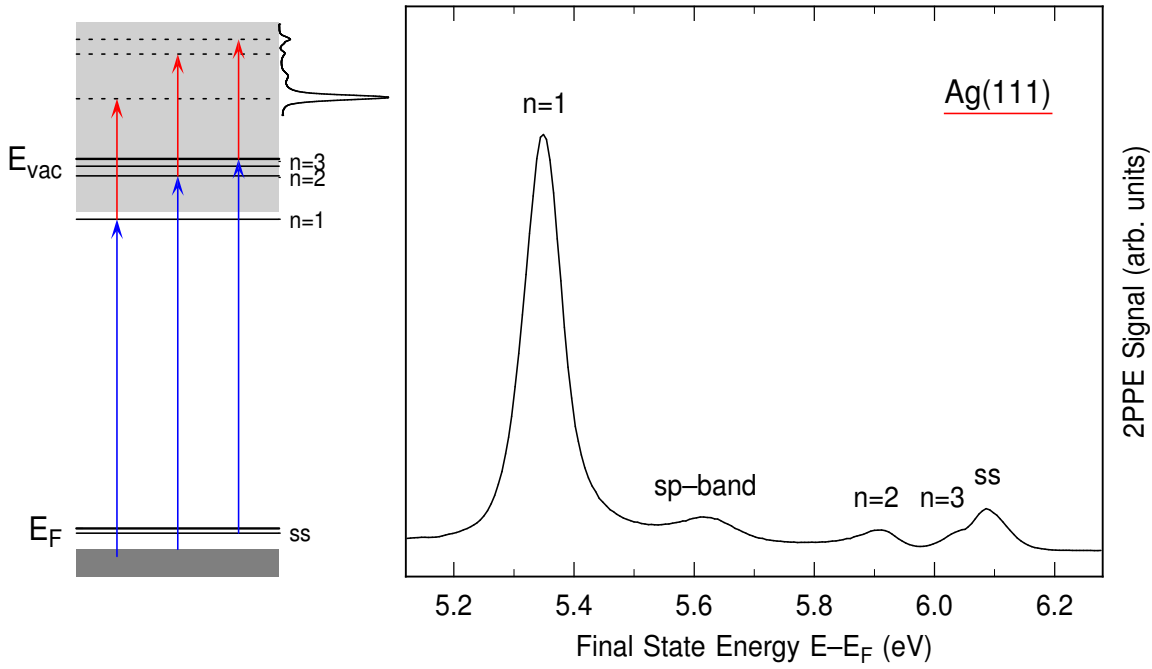
In diesem Abschnitt werden kurz die Ergebnisse der 2PPE-Messungen an der sauberen Ag(111)-Oberfläche vorgestellt. Sie stellen die Vorexperimente dar, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, um Unterschiede zwischen der sauberen und der PTCDA bedeckten Oberfläche charakterisieren zu können. Zunächst wird das 2PPE-Spektrum von Ag(111) diskutiert und auf die Lebensdauermessungen an den ersten beiden Bildpotentialzuständen eingegangen. Danach wird kurz die Quantenschwebungsspektroskopie vorgestellt, die die kohärente Anregung der höheren Bildpotentialzustände ausnutzt, um Bindungsenergien und Lebensdauern bis zum  $n = 7$  bestimmen zu können. Eine ausführlichere Diskussion der Elektronendynamik an der sauberen Ag(111)-Oberfläche findet man in [56, 57].

### 3.4.1 Spektroskopie

Rechts in Abbildung 3.5 ist ein typisches 2PPE-Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche gezeigt, gemessen in senkrechter Emission an der ZAPES-II Apparatur. Als Pump-Puls diente der UV-Puls mit  $\hbar\omega_{UV} = 4.67$  eV und als Probe-Puls der IR-Puls mit  $\hbar\omega_{IR} = 1.56$  eV. Der erste Peak im Spektrum ist der  $n = 1$ -Bildpotentialzustand, der auch gleichzeitig die größte Zählrate besitzt. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls ist so eingestellt, dass die Zählrate für den  $n = 1$ -Zustand maximal wird. Der nächste Peak entsteht durch einen resonanten Übergang in den Ag(111)-Volumenbändern, also vom unteren ins obere *sp*-Band [93]. Bei höheren Energien sind die  $n = 2$ - und  $n = 3$ -Bildpotentialzustände zu sehen, wobei der  $n = 3$  nur als Schulter auf dem Shockley Oberflächenzustand (SS) zu erkennen ist. Die höheren Bildpotentialzustände  $n \geq 4$  liegen energetisch sehr nahe beieinander und sind aufgrund der spektralen Breite der Laserpulse ( $\Delta\lambda \approx 25$  nm) nicht auflösbar. Im Unterschied zu den Bildpotentialzuständen, die erst mit dem UV-Puls gepumpt und anschließend mit dem IR-Puls geprobt werden, wird der besetzte SS durch gleichzeitige Absorption von einem UV- und einem IR-Photon photoemittiert (vgl. Abbildung 3.5 links). Dadurch erscheint er im 2PPE-Spektrum bei höherer kinetischer Energie. Durch die isolierte Lage der ersten beiden Bildpotentialzustände im Spektrum kann ihre Lebensdauer direkt über zeitaufgelöste 2PPE-Messungen bestimmt werden.

### 3.4.2 Dynamik der ersten beiden Bildpotentialzustände

Mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 vorgestellten Aufbaus wurden die Lebensdauern der ersten beiden Bildpotentialzustände vermessen. Die kinetische Energie des 1D-Elektronenanalysators wird auf das jeweilige Maximum des Peaks eingestellt und die Verzögerung zwischen den Laserpulsen schrittweise durchgeföhren. In Abbildung 3.6 sind die

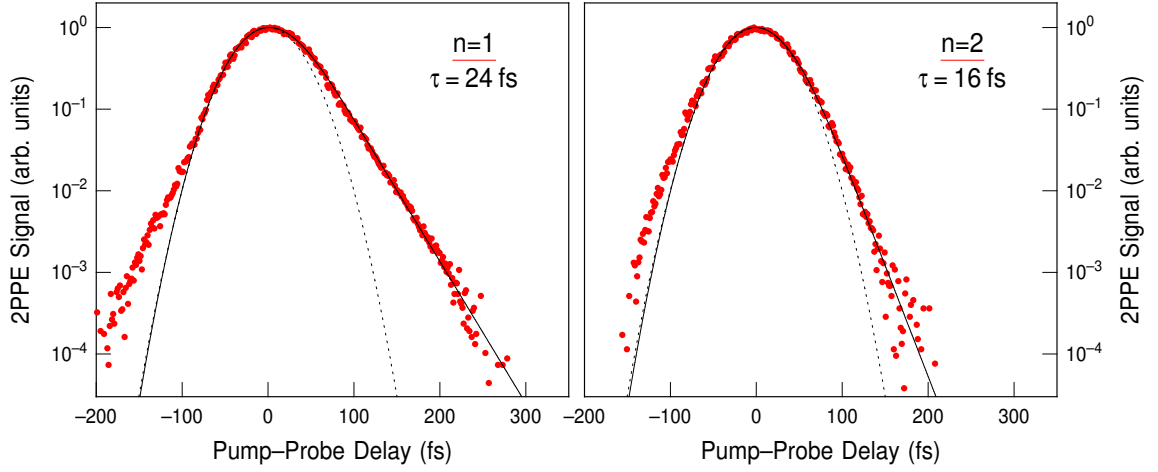


**Abb. 3.5: Links:** Schematische Darstellung des 2PPE-Anregungsschemas an der Ag(111)-Oberfläche.

**Rechts:** 2PPE-Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche in senkrechter Emission. Zu sehen sind die ersten drei Bildpotentialzustände, der resonante sp-Übergang und der Shockley Oberflächenzustand (SS).

Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen bei Raumtemperatur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt dargestellt. Für positive Verzögerungszeiten (IR-Puls verzögert) sind die Lebensdauern der beiden Bildpotentialzustände in dem exponentiellen Zerfall der Besetzung erkennbar. Die durchgezogenen Linien zeigen die über ein Ratengleichungsmodell simulierten Lebensdauern. Für den  $n = 1$ -Bildpotentialzustand erhält man eine Lebensdauer von  $\tau = 24$  fs, während für den  $n = 2$  eine kürzere Lebensdauer von nur  $\tau = 16$  fs beobachtet wird. Die kürzere Lebensdauer des  $n = 2$  im Vergleich zum  $n = 1$  unterscheidet sich von Messungen auf Cu(100), wo eine  $n^3$ -Skalierung der Lebensdauer beobachtet wurde [94]. Grund dafür ist die Entartung des  $n = 2$  mit den Volumenbändern von Ag(111), weshalb man für Ag(111) für die Zustände mit  $n \geq 2$  auch von Bildpotentialresonanzen spricht. Durch diese Entartung können die Elektronen sehr effektiv über einen resonanten Elektronentransfer in die Volumenzustände des Metalls zerfallen. Daraus resultiert die beobachtete kürzere Lebensdauer. Die Lebensdauer der Bildpotentialzustände zeigt eine Temperaturabhängigkeit. Für zeitabhängige Messungen bei der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probe erhält man für den  $n = 1$  eine Lebensdauer von  $\tau = 31$  fs und für den  $n = 2$  eine Lebensdauer von  $\tau = 23$  fs. Theoretische Untersuchungen der Lebensdauer der ersten beiden Bildpotentialzustände mit Hilfe des sogenannten Wellenpaket-Propagationsansatzes ergeben für den  $n = 2$  mit





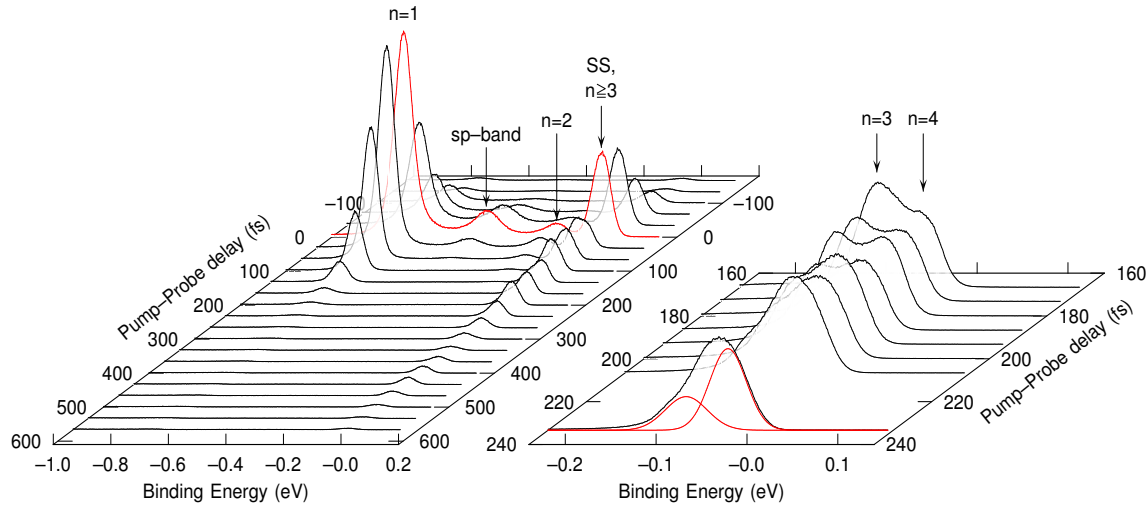
**Abb. 3.6:** Zeitabhängige 2PPE-Messungen des  $n = 1$ - (links) und  $n = 2$ -Bildpotentialzustands (rechts) für die saubere Ag(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die durchgezogenen Linien zeigen die im Rahmen eines Ratengleichungsmodells simulierten Lebensdauern. Die Kreuzkorrelation der Laserpulse ist gestrichelt eingezeichnet. Das Signal bei negativer Verzögerung wird durch die Anregung von heißen Elektronen an der Fermikante verursacht.

$\tau = 17$  fs eine gute Übereinstimmung, während für den  $n = 1$  mit  $\tau = 18$  fs eine zu kleine Lebensdauer bestimmt wird [95].

Bei negativen Verzögerungszeiten in Abbildung 3.6 sieht man eine deutliche Abweichung des Signals von der Simulation mit Hilfe des Ratengleichungsmodells. Die Ursache hierfür sind sogenannte heiße Elektronen. Heiße Elektronen werden durch den IR-Puls erzeugt, der zwar im Vergleich zum UV-Puls die kleinere Photonenenergie besitzt, aber über mehr Impulsenergie verfügt. Dadurch werden Elektronen aus besetzten Volumenzuständen knapp über die Fermikante angeregt und vom anschließend eintreffenden UV-Puls photoemittiert. Dieser Effekt wurde auch schon in 2PPE-Experimenten auf anderen Oberflächen beobachtet [94, 96, 97] und soll hier nicht weiter diskutiert werden.

### 3.4.3 Quantenschwebungsspektroskopie

Im Gegensatz zu den wohl separierten ersten beiden Bildpotentialzuständen wird der energetische Abstand der Zustände mit steigender Quantenzahl immer kleiner. Vernachlässigt man den Quantendefekt in Gl. 2.15, so beträgt der Abstand zwischen dem  $n = 3$  und 4 nur noch etwa  $\Delta E_{n=3,4} \approx 40$  meV und zwischen dem  $n = 4$  und 5 nur noch etwa  $\Delta E_{n=4,5} \approx 20$  meV. Zwar nimmt auch die Linienbreite der Zustände mit zunehmender Quantenzahl ab [46], aber aufgrund der spektralen Breite der Laserpulse ( $> 40$  meV) ist es nicht mehr möglich, die höheren Bildpotentialzustände getrennt voneinander anzuregen. Die Anregung in die höheren Bildpotentialzustände ist da-



**Abb. 3.7: Links:** 2PPE-Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche für unterschiedliche Pump-Probe-Delays aufgenommen bei Stickstofftemperatur. Für zeitlichen Überlapp der Laserpulse (rotes Spektrum) ist der  $n = 1$  der dominierende Zustand. Für größere Verzögerungen erkennt man die Quantenschwebungen zwischen den höheren Bildpotentialzuständen aufgrund ihrer längeren Lebensdauer.

**Rechts:** Vergrößerte Darstellung der höheren Bildpotentialzustände. Nach dem Zerfall des SS kann man den  $n = 3$ - und  $n = 4$ -Zustand getrennt beobachten, wobei die kürzere Lebensdauer des  $n = 3$  erkennbar ist.

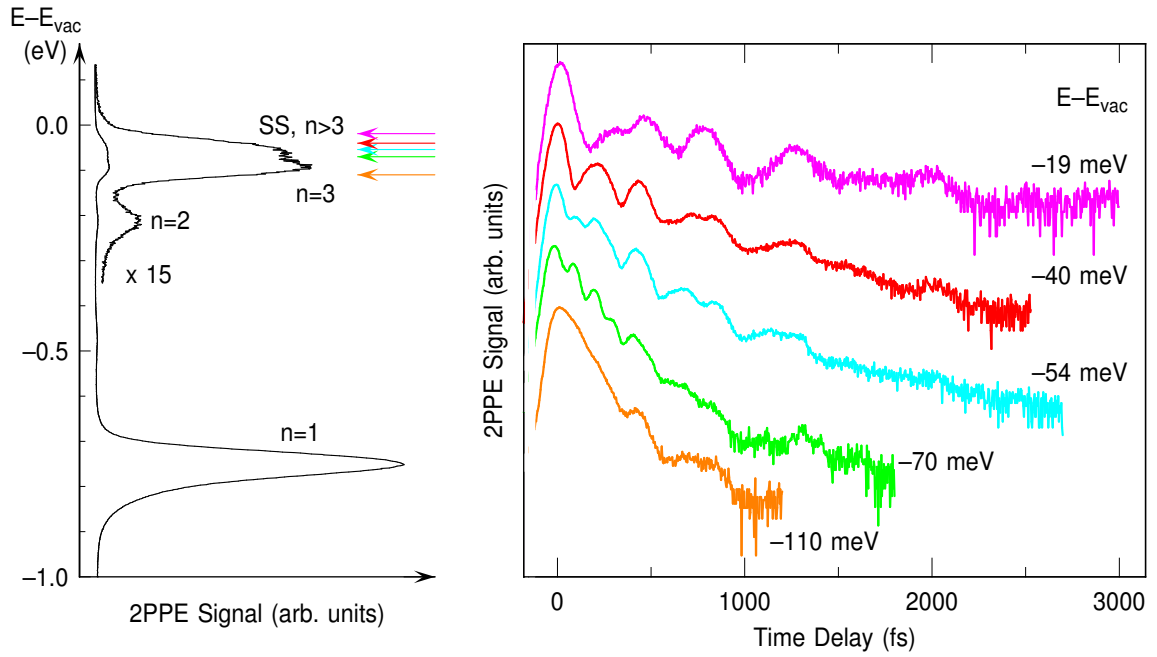
durch ein kohärenter Prozess. Dies ist in Abbildung 3.7 zu sehen, wo 2PPE-Spektren der sauberen Ag(111)-Oberfläche für unterschiedliche Pump-Probe Verzögerungen dargestellt sind. Die ersten beiden Bildpotentialzustände erscheinen im Spektrum separiert. Für die höheren Zustände kann man erst bei mittleren Verzögerungszeiten den  $n = 3$  und 4 getrennt sehen und für lange Verzögerungszeiten sind keine einzelnen Zustände mehr erkennbar. Mit Hilfe der Quantenschwebungsspektroskopie besteht die Möglichkeit, auch die höheren Bildpotentialzustände zu untersuchen und Informationen über die Bindungsenergien, Lebensdauern und Dephasierungszeiten zu erhalten. Auf Cu(100) wurde diese Technik bereits erfolgreich angewandt, um die höheren Bildpotentialzustände zu vermessen [55]. Allerdings handelte es sich dort, wie oben schon erwähnt, nicht um Bildpotentialresonanzen.

Der Grundgedanke der kohärenten Anregung von Quantenschwebungen soll am einfachsten denkbaren Fall, der kohärenten Anregung von zwei Zuständen, kurz illustriert werden. Regt man zwei energetisch benachbarte Zustände  $n$  und  $n + 1$ , mit den entsprechenden Wellenfunktionen  $\Psi_n = e^{i\omega_n t}|n\rangle$  und  $\Psi_{n+1} = e^{i\omega_{n+1} t}|n + 1\rangle$ , mit einem Laserpuls an, so gilt für die Intensität des 2PPE-Signals dieser Zustände

$$I(t) \propto |a_n(t)\Psi_n(t) + a_{n+1}(t)\Psi_{n+1}(t)|^2 \quad (3.1)$$

$$\propto a_n^2 + a_{n+1}^2 + 2a_n a_{n+1} \cos(\omega_{n,n+1}t). \quad (3.2)$$

Dabei beschreiben die Koeffizienten  $a_n(t)$  und  $a_{n+1}(t)$  den exponentiellen Zerfall der



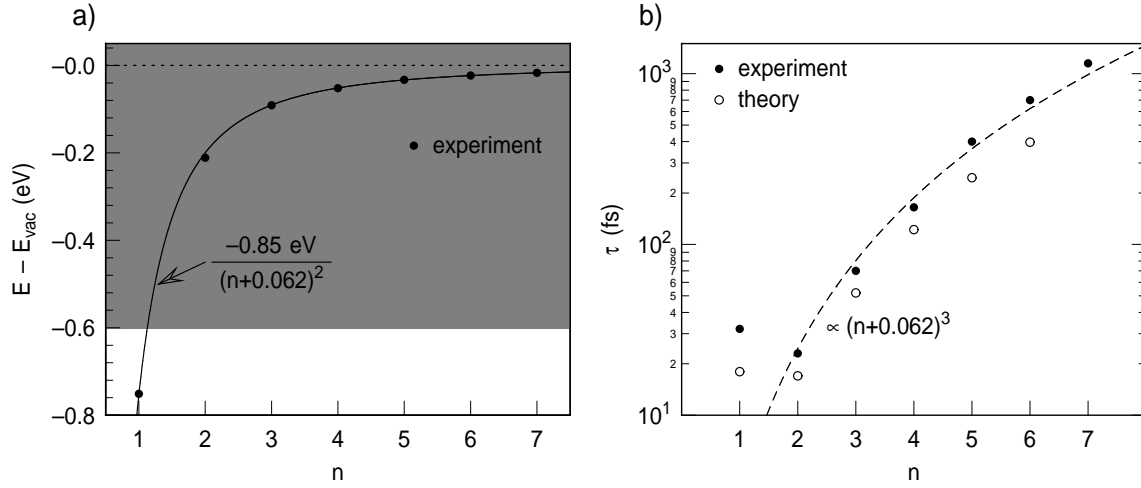
**Abb. 3.8: Links:** 2PPE-Spektrum aufgenommen für eine Verzögerungszeit, die ein maximales Signal für den  $n = 1$  liefert. Der Bereich kleinerer Bindungsenergien ist vergrößert dargestellt. Auf der Schulter des  $n = 3$  sind Signaturen der höheren Bildpotentialzustände zu erkennen, die aber durch den Shockley-Oberflächenzustand überlagert werden, der resonant angeregt wird. Die Pfeile markieren die Energien, bei denen die zeitabhängigen Quantenschwebungsmessungen (rechts) durchgeführt wurden.

**Rechts:** Zeit aufgelöste Quantenschwebungsmessungen für unterschiedliche Bindungsenergien. Man erkennt deutlich die Oszillationen aufgrund der kohärenten Anregung der höheren Bildpotentialzustände.

Besetzung der Zustände. Der oszillierende Term mit der Schwebungsfrequenz  $\omega_{n,n+1} = (E_{n+1} - E_n)/\hbar$  wird durch den energetischen Abstand der beiden Zustände festgelegt. Man erhält also für die kohärente Anregung von zwei benachbarten Zuständen einen biexponentiellen Zerfall, der von Oszillationen überlagert ist. Anhand der Periodendauer der Oszillationen kann man somit direkt auf die Energieunterschiede der Bildpotentialzustände schließen. Da kleinere Energieabstände zu größeren Perioden führen, können selbst kleinste Energiedifferenzen mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

In Abbildung 3.8 sind zeitaufgelöste 2PPE-Messungen für die höheren Bildpotentialzustände dargestellt, die bei Stickstofftemperatur aufgenommen wurden. Die energetische Position, an der die Spektren aufgenommen wurden, ist jeweils im Bild links gekennzeichnet. Man erkennt deutlich die Quantenschwebungen im zeitabhängigen Signal, die je nach energetischer Lage unterschiedliche Periodendauern besitzen.

Um Informationen über die Bindungsenergien, Lebensdauern und Dephasierungszeiten der höheren Bildpotentialzustände zu erhalten, werden die experimentellen Da-



**Abb. 3.9:** a) Bindungsenergien der Bildpotentialzustände und Bildpotentialresonanzen auf Ag(111). Mit Hilfe der Quantenschwebungsspektroskopie wurde eine Skalierung der Bindungsenergie mit  $-0.85/(n+a)^2$  und einem Quantendefekt von  $a = 0.062$  bestimmt (durchgezogene Linie). b) Experimentell bestimmte Lebensdauern der Bildpotentialzustände auf Ag(111) für Messungen bei Stickstofftemperatur (ganze Kreise). Die Lebensdauer der Bildpotentialresonanzen skaliert in guter Näherung mit  $(n + 0.062)^3$ . Ergebnisse theoretischer Untersuchungen sind durch offene Kreise dargestellt.

ten mit Hilfe von optischen Blochgleichungen modelliert. Auf die speziellen Details der Modellierung soll hier nicht eingegangen werden, da diese schon in den Arbeiten von K. Schubert [56] und M. Marks [57] ausführlich beschrieben wurden. Vielmehr sollen nur die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

Aus den Modellrechnungen erhält man übereinstimmend für alle Quantenschwebungsmessungen (das heißt für verschiedene Energien), dass die Bindungsenergien für die Bildpotentialzustände  $n \geq 3$  mit  $E_n = 0.85 \text{ eV} / (n + a)^2$  skalieren, wobei der Quantendefekt  $a = 0.062 \pm 0.002$  beträgt. Anhand der normalen 2PPE-Spektren (Abbildung 3.5) kann man zusätzlich die Bindungsenergien der ersten drei Bildpotentialzustände bestimmen, um ein komplettes Bild für die ersten sieben Zustände zu erhalten. Hierbei wird ausgenutzt, dass durch die Konvergenz der höheren Bildpotentialzustände gegen das Vakuumniveau dessen Lage sehr genau bestimmt werden kann. In Abbildung 3.9a sind die so erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dem vorausgesagten Verlauf der Bindungsenergie und kann die Lage aller Bildpotentialzustände gut beschreiben. Dieses Ergebnis ist vor allen Dingen für den  $n = 1$  verblüffend, da er in der Bandlücke liegt und sich somit von den Bildpotentialresonanzen deutlich unterscheiden sollte.

Die anhand der Modellrechnungen gewonnenen Ergebnisse für die Lebensdauern der höheren Bildpotentialzustände sind in Abbildung 3.9b gezeigt. Zusätzlich sind die separat bestimmten Lebensdauern der ersten beiden Bildpotentialzustände eingezeichnet. Man erkennt einen deutlichen Anstieg der Lebensdauern mit zunehmender Quan-

tenzahl. Einzig der erste Bildpotentialzustand weicht aufgrund seiner energetischen Lage in der Bandlücke von dem Skalierungsgesetz ab, da die Elektronen nur durch Elektron-Elektron-Streuung ins Metall zerfallen können. Die gestrichelte Linie zeigt, dass die Lebensdauern der Bildpotentialresonanzen in guter Näherung mit  $(n + a)^3$  skalieren. Damit ergibt sich für die Bildpotentialresonanzen dasselbe Skalierungsgesetz wie für die Bildpotentialzustände auf Cu(100) [55]. Theoretische Untersuchungen von Borisov *et al.* [95] kommen im Rahmen eines Wellenpaket-Propagationsansatzes zu einer identischen Abhängigkeit von der Quantenzahl, wenngleich die berechneten Zeiten kleiner sind als die experimentell bestimmten.

In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse für die Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände auf der Ag(111)-Oberfläche zusammengefasst dargestellt.

Quantenzahl $n$	Bindungsenergie (meV)	$\tau$ (fs)
1	751	$31 \pm 1.5$
2	211	$23 \pm 2$
3	91	70
4	52	165
5	33	400
6	23	700
7	17	1150

**Tab. 3.1:** Bindungsenergien  $E_B$  und inelastische Lebensdauern  $\tau$  der ersten sieben Bildpotentialzustände auf der Ag(111)-Oberfläche. Bis auf den  $n = 1$  sind alle Zustände mit den projizierten Festkörperbändern entartet und daher Bildpotentialresonanzen. Die Lebensdauern entsprechen einer Probentemperatur von 80 K.

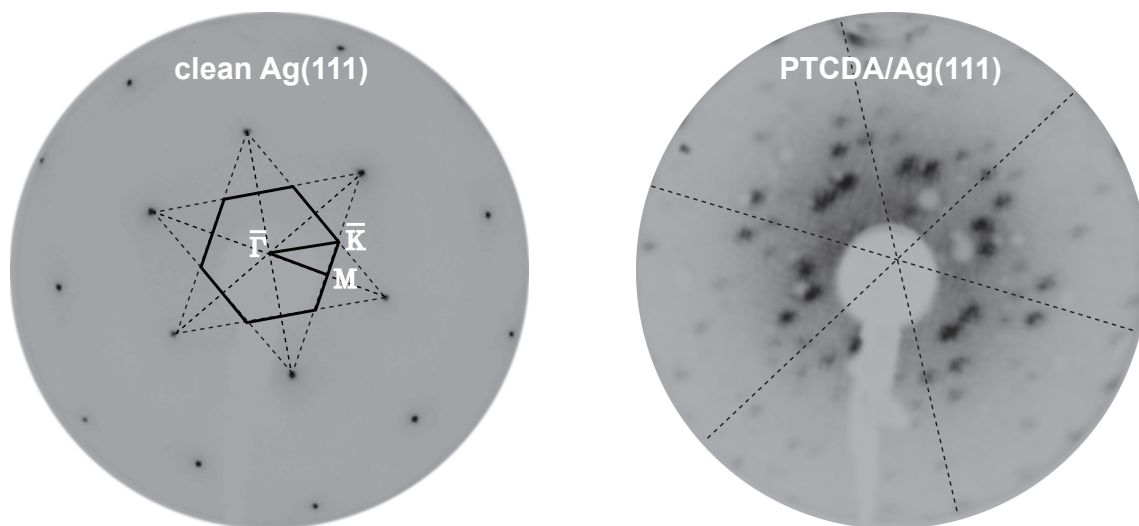
## 3.5 Probenpräparation

Der in beiden UHV-Kammern verwendete Ag(111)-Einkristall wurde am Fachbereich Physik der Universität Würzburg geschnitten, poliert und für die Messungen zur Verfügung gestellt. Er hat die Form einer runden Scheibe mit 10 mm Durchmesser und ist 2 mm dick. An beiden Seiten ist eine Nut vorhanden, die zur Klemmung in den U-förmigen Wolframdraht genutzt wurde (vgl. Abschnitt 3.1). Da an beiden Kammern dieselbe Präparationskammer samt Manipulator zum Einsatz kam, wurden auch sämtliche im Folgenden vorgestellten Präparationsschritte identisch durchgeführt.

### 3.5.1 Präparation der Ag(111)-Oberfläche

Nach dem Einbau des Ag(111)-Kristalls in die UHV-Kammer erfolgte die Präparation des Kristalls über mehrere aufeinanderfolgende Sputter-Heiz-Zyklen. Die Sauberkeit

der Oberfläche wurde mit XPS und LEED, später auch über die Linienbreite der Bildpotentialzustände in den 2PPE-Messungen kontrolliert. Eine LEED-Aufnahme der sauberen Ag(111)-Oberfläche ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Ein Präparationszyklus beginnt zunächst mit einem Tempern der Probe bei 770 K für  $\Delta t = 5$  min. Anschließend wird die Probe mit 2 K/s abgekühlt und bei 370 K für 15 min mit Argonionen gesputtert (Strahlenergie 700 eV, Probenstrom  $\sim 3 \mu\text{A}$ ). Nach dem Sputtern wird die Probe erneut für  $\Delta t = 5$  min auf 770 K geheizt, um die entstandenen Unebenheiten auszuheilen. Die Sputterzyklen werden in regelmäßigen Abständen bei gedrehter Probe durchgeführt, um die Ausbildung von größeren Gräben auf der Oberfläche zu vermeiden. Im normalen Messbetrieb wird die Probe morgens mit zwei aufeinanderfolgenden Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt und die Reinheit anschließend mit XPS kontrolliert.



**Abb. 3.10: Links:** LEED-Aufnahme der sauberen Ag(111)-Oberfläche bei  $E_{\text{kin}} = 142$  eV. Die Einzelspots zeigen die zu erwartende 3-zählige Symmetrie. Die erste Brillouinzone ist aus den Reflexen konstruiert eingezeichnet.

**Rechts:** LEED-Aufnahme von einer Monolage PTCDA auf Ag(111) bei  $E_{\text{kin}} = 16$  eV. Die sechszählige Symmetrie von PTCDA ist erkennbar.

### 3.5.2 Präparation der PTCDA-Schichten

Nach der Reinigung der Silberprobe mit dem in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Verfahren, wird sie vor der Präparation mit PTCDA zunächst auf ca. 270 K abgekühlt. Hierfür wird eine kleine Menge flüssigen Stickstoffs verwendet. Diese Wachstumstemperatur garantiert ein möglichst geschlossenes Schichtwachstum von PTCDA auf Ag(111) (vgl. Abschnitt 2.7.2). Die Knudsenzelle des Molekularverdampfers wird in dieser Zeit bei geschlossenem Shutter auf die gewünschte Bedampfungstemperatur

hochgeheizt. Sie liegt im Normalfall zwischen 640-670 K. Haben Probe und Verdampfer eine konstante Temperatur erreicht, wird die Probe frontal vor dem Molekularverdampfer positioniert und der Shutter geöffnet. Die Aufdampfzeit wird anhand der gewünschten Bedeckung variiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Aufdampfrate nie größer als 0.5 ML/Minute ist, um ein möglichst homogenes Schichtwachstum zu ermöglichen. Für dünnere Schichten betrug die Aufdampfrate standardmäßig  $\sim 0.2$  ML/Minute.

Aufgrund der starken Bindung der ersten Monolage PTCDA auf Ag(111) ist es besonders einfach, genau eine Monolage PTCDA zu präparieren. Die in Abbildung 2.15 dargestellten TPD-Messungen zeigen, dass die erste Monolage nicht intakt und erst weit oberhalb von 550 K desorbiert. Durch Präparation einer Multilage PTCDA und anschließendem Tempern bei 550 K für einige Minuten kann dadurch exakt eine Monolage PTCDA präpariert werden. Eine LEED-Aufnahme von einer Monolage PTCDA auf Ag(111) ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

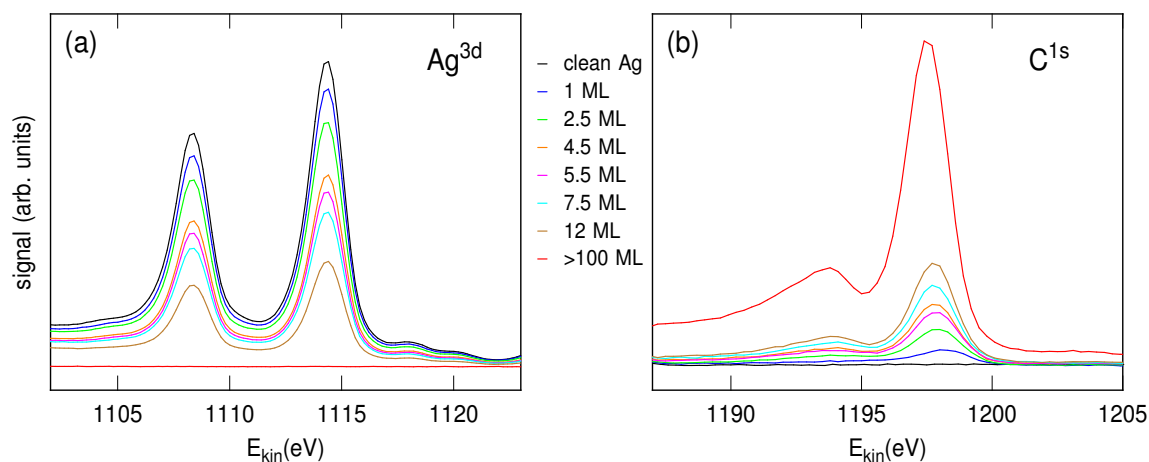
### 3.5.3 Schichtdickenbestimmung

Nach der Präparation der PTCDA-Schichten wird die Schichtdicke mithilfe von XPS-Messungen bestimmt. Dafür verwendet man zum einen die für Silber charakteristischen Ag3d-Zustände, zum anderen den C1s-Zustand des Kohlenstoffs. Die beiden Ag3d-Peaks werden durch die Adsorption von PTCDA abgeschwächt, da die Elektronen sich noch durch die PTCDA-Schicht bewegen müssen und gestreut werden. Dabei geht man von einer exponentiellen Abnahme der Intensität aus [98]. Durch einen Vergleich der Intensitäten der Ag3d-Peaks vor und nach der Präparation lässt sich die PTCDA-Bedeckung über

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-d/\lambda} \Rightarrow d = -\lambda \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.3)$$

berechnen. Hier entspricht  $I$  der Intensität der bedeckten Probe,  $I_0$  der Intensität der sauberen Oberfläche,  $d$  der Dicke der PTCDA-Schicht und  $\lambda$  der mittleren freien Weglänge der Elektronen bei einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 1100$  eV [99]. Für die Berechnung der Schichtdicke werden die Spektren der sauberen und bedeckten Probe auf ihren jeweiligen Untergrund normiert und anschließend die Intensitäten durch Integration über den Ag3d-Peak bestimmt. Aus der so berechneten Schichtdicke kann man nun über den Schichtebenenabstand ( $\sim 3.2$  Å, vgl. Tabelle 2.1) die Bedeckung in Monolagen bestimmen.

In Abbildung 3.11 sind XPS-Spektren für die saubere und PTCDA bedeckte Oberfläche gezeigt. Man erkennt die Abnahme der Intensität der Ag3d-Peaks mit zunehmender PTCDA-Bedeckung. Ab einer Schichtdicke von etwa 40 ML sind die beiden Peaks vollständig unterdrückt. Durch die Adsorption von PTCDA erhält man aufgrund der Kohlenstoffatome im Molekül ein Signal für den C1s-Zustand, das für



**Abb. 3.11:** (a) XPS-Spektrum der Ag3d-Zustände für die saubere Oberfläche und für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen. Ab einer Bedeckung von etwa 40 ML werden die Peaks vollständig unterdrückt. (b) XPS-Spektrum des C1s-Zustands für die saubere und mit PTCDA bedeckte Oberfläche. Die Intensität des Peaks steigt mit zunehmender Bedeckung an.

die saubere Probe nicht vorhanden ist (siehe Abbildung 3.11b). Da eine Monolage PTCDA sehr definiert präpariert werden kann, besteht auch die Möglichkeit, über die zunehmende Intensität des C1s-Peaks die Schichtdicke zu bestimmen, indem man den C1s-Peak der Monolage als Referenz verwendet. Für sehr dicke PTCDA-Schichten sind beide Methoden nicht mehr anwendbar, da die Ag3d-Peaks verschwinden und der C1s-Peak in Sättigung geht. Hier besteht die Möglichkeit über die Aufdampfzeit und eine vorangegangene Kalibrierung des PTCDA-Ofens die Schichtdicke abzuschätzen.

Für ein PTCDA-Wachstum bei hohen Oberflächentemperaturen ( $T < 350$  K) ist Schichtdickenbestimmung über die oben genannten Methoden nicht geeignet, da sich bei diesen Wachstumstemperaturen, neben großen Bereichen mit niedriger PTCDA-Bedeckung, hohe Inseln ausbilden (vgl. Abschnitt 2.7.2). Dadurch ist das XPS-Signal nicht mehr aussagekräftig und führt zu falschen Annahmen über die Schichtdicke.



## Kapitel 4

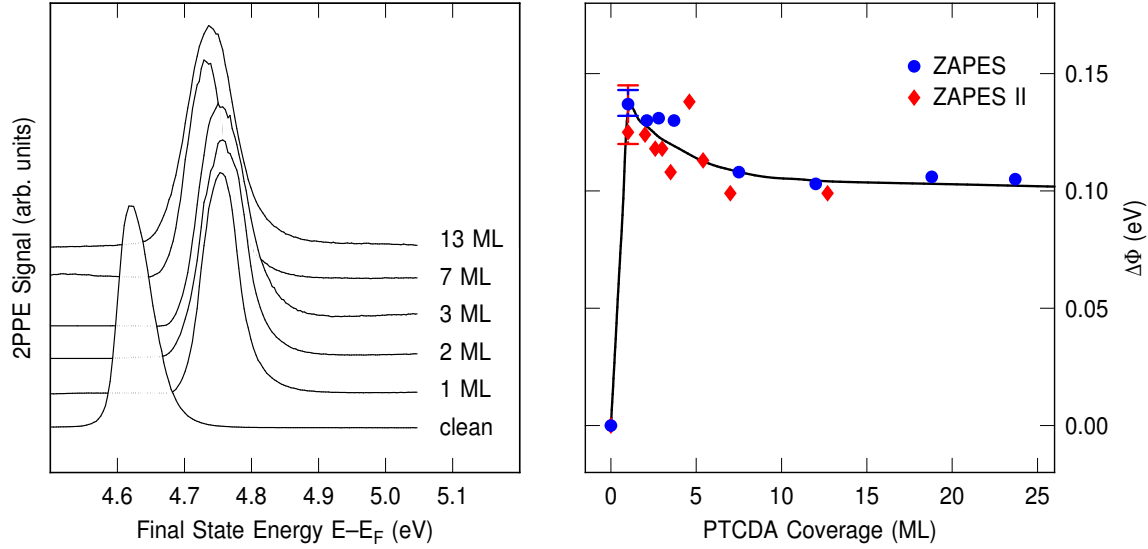
# Zweiphotonen-Photoemission am Grenzflächenzustand für PTCDA/Ag(111)

Dieses Kapitel widmet sich der Zweiphotonen-Photoemission an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche. Im ersten Teil wird der Einfluss der adsorbierten PTCDA-Schichten auf die Austrittsarbeit diskutiert. Anschließend folgt die Charakterisierung eines neuen Zustands, der durch die Adsorption der PTCDA-Moleküle entsteht. Dieser Zustand ist unbesetzt und bildet sich an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Molekülschicht aus. Zur Untersuchung dieses Grenzflächenzustands werden winkelaufgelöste und zeitaufgelöste 2PPE-Messungen durchgeführt. Damit kann sowohl die effektive Masse als auch die Lebensdauer des Zustands bestimmt werden. Im Anschluss werden die experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen verglichen und abschließend die so ermittelten Resultate diskutiert.

### 4.1 Austrittsarbeit

Die niederenergetische Anregungskante in den 2PPE-Spektren kommt von Elektronen, deren kinetische Energie gerade noch ausreicht, um die Probe zu verlassen. Kennt man die Austrittsarbeit des Detektors, kann über diese Anregungskante die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Eine Änderung der Austrittsarbeit äußert sich in einem Verschieben der Anregungskante.

In Abbildung 4.1 links sind 2PPE-Spektren der Anregungskante für die saubere Ag(111)-Oberfläche sowie für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen dargestellt. Alle PTCDA-Schichten wurden bei  $T_s = 270$  K präpariert und bei Raumtemperatur vermessen. Für die saubere Ag(111)-Oberfläche erhält man eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 4.6$  eV, in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [100]. Präpariert man eine Monolage PTCDA auf der Oberfläche, sieht man eine instantane Verschiebung der Anregungskante zu höheren Energien und damit eine Vergrößerung der Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi \approx 135$  meV. Grund für den Anstieg der Austrittsarbeit ist die Bindung der Moleküle an die Oberfläche, bei der Elektronen aus dem Metall in das  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls transferiert werden (vgl. Abschnitt 2.7.1). Dadurch entsteht an der Grenzfläche ein negativer Grenzflächendipol, der den Anstieg der



**Abb. 4.1: Links:** 2PPE-Spektren der Anregungskante für die saubere Ag(111)-Oberfläche und für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen. Die Spektren wurden an der ZAPES II-Kammer aufgenommen und sind jeweils auf ihr Maximum normiert. Für die saubere Ag(111)-Oberfläche erhält man eine Austrittsarbeit von  $\Phi = 4.6$  eV. Durch die Adsorption von PTCDA erhöht sich die Austrittsarbeit für 1 ML auf  $\Phi \approx 4.73$  meV. Für größere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man ein leichtes Absinken der Austrittsarbeit.

**Rechts:** Die Änderung der Austrittsarbeit aufgetragen gegenüber der PTCDA-Bedeckung für Messungen an der ZAPES- (blau) und ZAPES II-Apparatur (rot). Nach einem Anstieg auf  $\Delta\Phi \approx 135$  meV für eine ML erkennt man einen Abfall auf  $\Delta\Phi \approx 100$  meV für größere Bedeckungen.

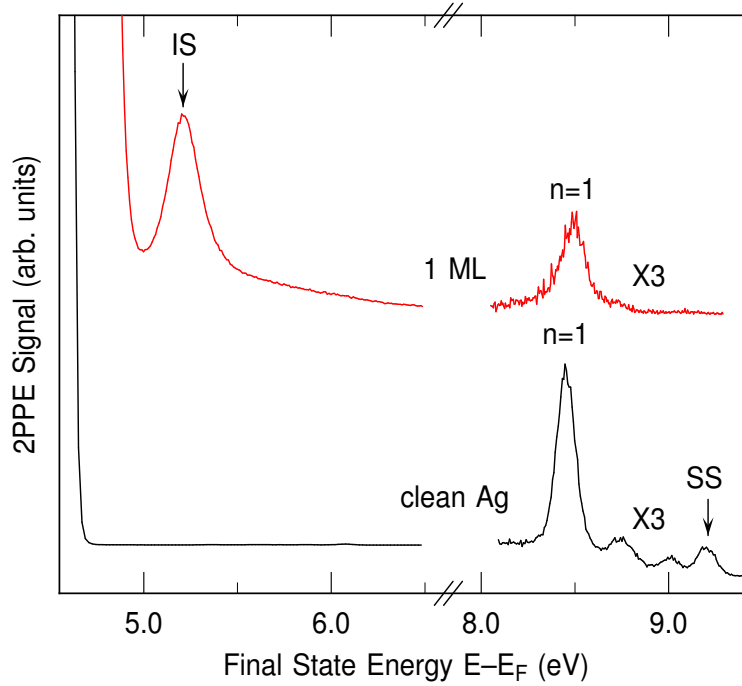
Austrittsarbeit verursacht. Für größere PTCDA-Bedeckungen erkennt man eine Verschiebung der Anregungskante zu kleineren Energien. In Abbildung 4.1 rechts sind die Änderungen der Austrittsarbeit für die verschiedenen PTCDA-Bedeckungen für Messungen sowohl an der ZAPES- als auch an der ZAPES II-Apparatur zusammengefasst. Generell ist anzumerken, dass die Messungen an der ZAPES II systematisch eine um  $\sim 10$  meV kleinere Austrittsarbeitsänderung anzeigen. Der Trend ist aber für beide Experimente identisch. Für die Adsorption der ersten Monolage erhält man den größten Anstieg in der Austrittsarbeit um  $\Delta\Phi \approx 135$  meV. Für größere Bedeckungen fällt die Austrittsarbeit wieder leicht ab und scheint oberhalb von 10 Monolagen bei  $\Delta\Phi \approx 100$  meV zu sättigen. In UPS-Messungen an PTCDA/Ag(111) wurde eine ähnliche Änderung der Austrittsarbeit von  $\Delta\Phi \approx 100$  meV beobachtet, allerdings zeigten diese Messungen keinen Unterschied zwischen der Monolage und größeren PTCDA-Bedeckungen [1]. 2PPE-Messungen von Yang *et al.* beobachten dagegen ebenfalls einen Anstieg der Austrittsarbeit von  $\Delta\Phi \approx 110$  meV für die erste Monolage und ein Absinken auf  $\Delta\Phi \approx 60$  meV für höhere Bedeckungen [18]. Die Streuung in den dort gezeigten Daten ist allerdings deutlich größer.

Eine mögliche Erklärung für die leichte Abnahme der Austrittsarbeit für größere PTCDA-Bedeckungen ist die Zunahme von Defekten in den höheren Schichten. Bei einer Wachstumstemperatur von 270 K wachsen die Schichten zwar sehr geschlossen, aber ab der zweiten Monolage in Domänen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase (vgl. Abschnitt 2.7.2). Dadurch können Verspannungen und Defekte auftreten, die zu einer Absenkung der Austrittsarbeit führen. Ein weiteres Indiz dafür sind sehr schnell aufgewachsene PTCDA-Schichten. Im Vergleich zur Monolage beobachtet man bei diesen schlecht präparierten Schichten eine noch größere Abnahme der Austrittsarbeit. Da sich die Austrittsarbeit für langsam präparierte Schichten  $\geq 10$  ML kaum noch ändert, scheint die Defektkonzentration zumindest konstant zu bleiben.

## 4.2 Identifikation des Grenzflächenzustandes

Abbildung 4.2 zeigt 2PPE-Spektren der sauberen Ag(111)-Oberfläche im Vergleich zu der mit 1 ML PTCDA bedeckten Oberfläche. Für die Anregung wurden dabei nur UV-Pulse der Energie  $\hbar\omega_{UV} = 4.68$  eV verwendet. Für die saubere Oberfläche erkennt man bei höheren Energien die typischen Bildpotentialzustände und den Shockley-Oberflächenzustand (vgl. Kapitel 4). Durch die Adsorption von 1 ML PTCDA entstehen einige Unterschiede im 2PPE-Spektrum. Zusätzlich zu der im vorigen Abschnitt besprochenen Austrittsarbeitsänderung taucht ein neuer Zustand oberhalb der Anregungskante auf. Dieser Zustand ist, wie im Folgenden gezeigt wird, ein unbesetzter Grenzflächenzustand (*Interface state*, IS) zwischen Metalloberfläche und Molekül. Des Weiteren verschwindet der Shockley-Oberflächenzustand und die Intensität des  $n = 1$  Bildpotentialzustands nimmt ab. Da die Bildpotentialzustände relativ zum Vakuumniveau gebunden sind, erhält man unter Berücksichtigung des Anstiegs der Austrittsarbeit eine Vergrößerung der Bindungsenergie des  $n = 1$  auf  $E_{B,n=1}^{1ML} = -880$  meV [57]. Im Vergleich zur sauberen Oberfläche entspricht dies einem Anstieg in der Bindungsenergie von  $\Delta E_B = 130$  meV.

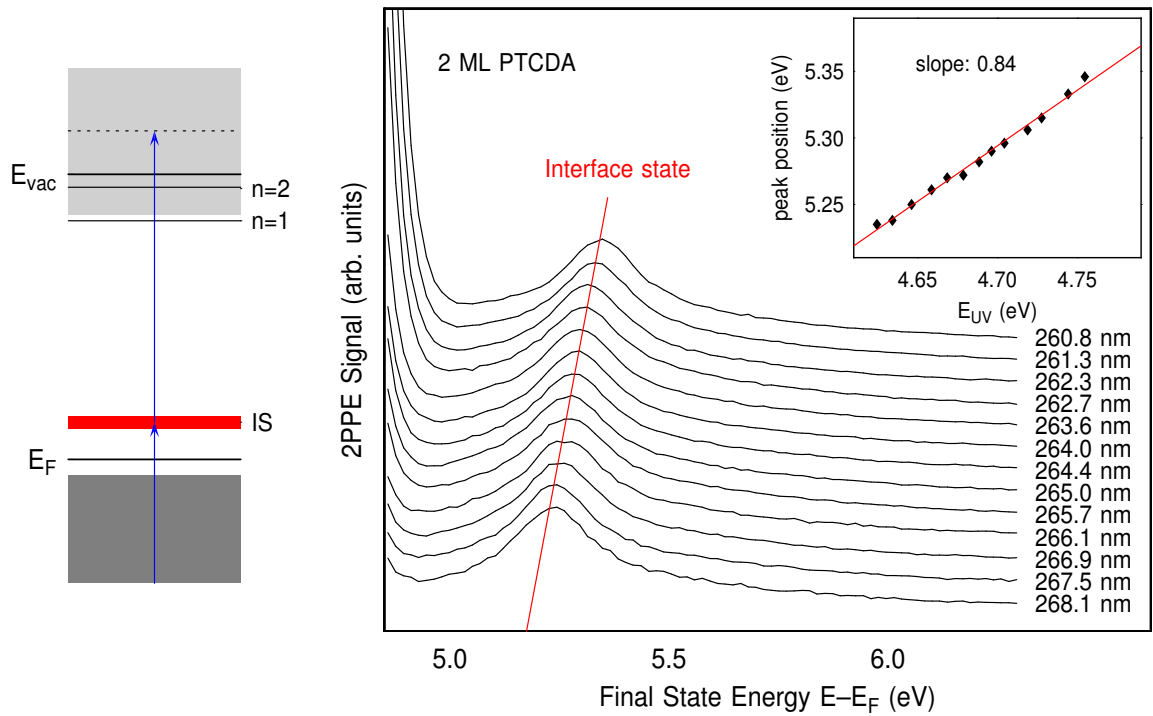
Um zu bestimmen, ob der durch die PTCDA-Adsorption neu entstandene Zustand IS einem besetzten oder einem unbesetzten Zustand entspricht, wurde die Photonenenergie der UV-Pulse variiert und die energetische Verschiebung des IS beobachtet. Handelt es sich um einen besetzten Zustand geschieht die Anregung direkt durch die gleichzeitige Absorption von zwei UV-Photonen, ohne dass ein Zwischenzustand besetzt wird. Unbesetzte Zustände werden dagegen zuerst durch ein UV-Photon besetzt und anschließend durch ein zweites photoemittiert. Ein besetzter Zustand verschiebt aus diesem Grund im Idealfall linear mit der zweifachen Photonenenergie, während ein unbesetzter Zustand nur einfach verschiebt. In Abbildung 4.3 ist die Verschiebung des IS für eine PTCDA-Schichtdicke von 2 ML in Abhängigkeit von der UV-Photonenenergie dargestellt. Man erkennt deutlich die Verschiebung zu höheren Energien für größere Photonenenergien. Die Auswertung der Peakposition in Abhängigkeit



**Abb. 4.2:** 2PPE-Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche (schwarz) sowie von 1 ML PTCDA auf Ag(111) (rot) angeregt nur mit UV-Pulsen. Für die saubere Oberfläche sind bei hohen Energien die Bildpotentialzustände und der Shockley-Oberflächenzustand zu sehen. Durch die Adsorption von PTCDA erscheint ein neuer Zustand oberhalb der Anregungskante (IS). Zusätzlich verschwindet der Shockley-Oberflächenzustand. Der  $n = 1$  Bildpotentialzustand wird abgeschwächt und verschiebt, unter Berücksichtigung der Austrittsarbeitsänderung, zu höheren Bindungsenergien.

von der Photonenenergie ist in Abbildung 4.3 im Inset abgebildet. Ein linearer Fit der Datenpunkte ergibt eine Steigung von 0.84 für den IS. Der Zustand schiebt also mit der einfachen Photonenenergie. Dies lässt sofort darauf schließen, dass der IS ein unbesetzter Zustand ist, der zwischen Fermi- und Vakuumniveau liegt. Unter Berücksichtigung der UV-Photonenenergie lässt sich die energetische Lage des Zustands zu 0.6 eV oberhalb des Fermi-niveaus bestimmen.

Zur weiteren Charakterisierung wurde anschließend die Schichtdickenabhängigkeit des IS-Zustands genauer untersucht. In Abbildung 4.4 links sind 2PPE-Spektren für Schichtdicken zwischen 1 und 10 ML, nach Anregung durch UV-Pulse mit einer Photonenenergie von  $\hbar\omega_{UV} = 4.69$  eV dargestellt. Man erkennt eine exponentielle Abnahme des IS-Signals mit zunehmender PTCDA-Bedeckung. Zusätzlich ist eine leichte Verschiebung der Peakposition um  $\sim 50$  meV beim Übergang von der ersten zur zweiten Monolage erkennbar. Ab der zweiten Monolage ändert sich die energetische Lage des IS-Zustands nicht mehr. Die exponentielle Abnahme des Signals des IS-Zustands ist ein klares Indiz, dass der Zustand an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Moleküllschicht lokalisiert sein muss. Elektronen in diesem Grenzflächenzustand

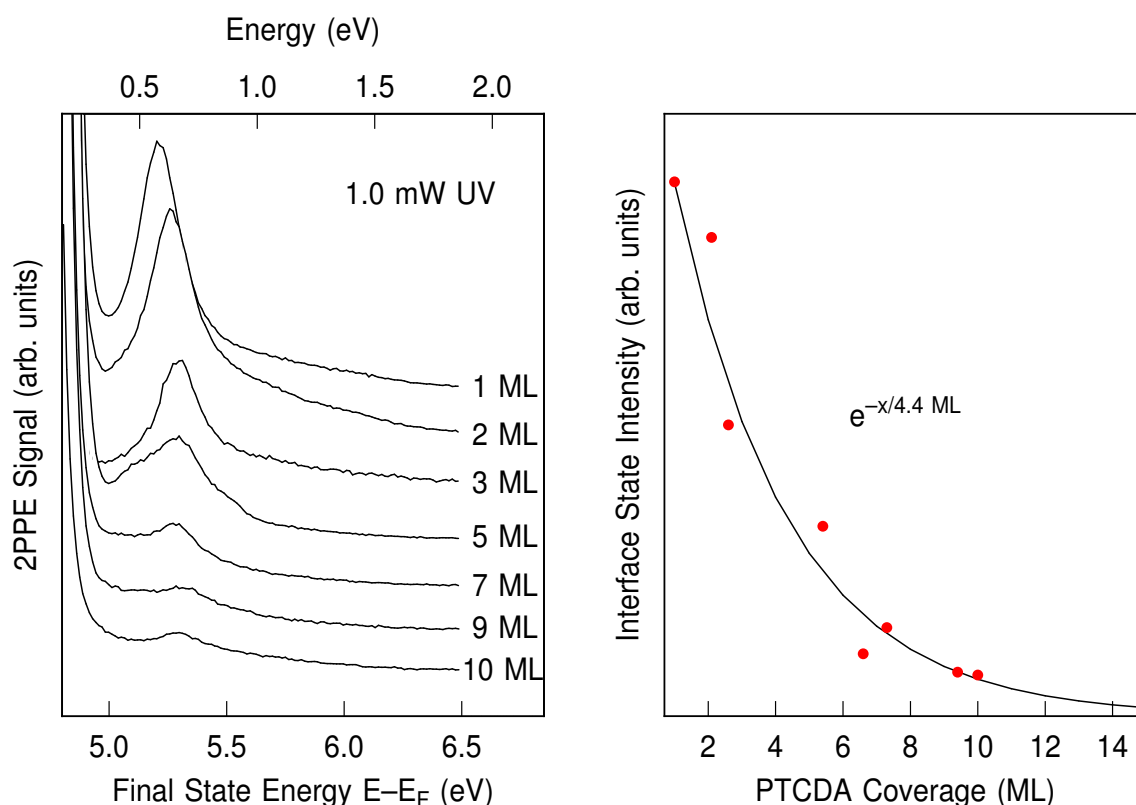


**Abb. 4.3:** Verschiebung des Grenzflächenzustands in Abhängigkeit der Photonenenergie für eine PTCDA-Bedeckung von 2 ML. Für die Anregung wurden nur UV-Pulse verwendet. Alle Spektren sind auf das Signal des Grenzflächenzustands normiert. Man erkennt eine Verschiebung des Zustands zu höheren Energien. Eine Auswertung der Peakposition ergibt eine lineare Verschiebung mit einer Steigung von 0.84 (Inset rechts). Der Grenzflächenzustand ist also ein unbesetzter Zustand und liegt 0.6 eV oberhalb von  $E_F$ . Das Anregungsschema für den Zustand ist links dargestellt.

müssen also bei der Photoemission die höheren PTCDA-Schichten durchqueren. Dies führt zu einer exponentiellen Abnahme des 2PPE-Signals als Funktion der Schichtdicke, da die Elektronen in der PTCDA-Schicht gestreut werden.

Die Abnahme des Signals des Grenzflächenzustands ermöglicht es, die mittlere freie Weglänge von Elektronen im PTCDA-Festkörper abzuschätzen. In Abbildung 4.4 ist rechts die Auswertung der Signalabnahme des Grenzflächenzustands in Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung dargestellt. Der Fit eines einfachen exponentiellen Zerfalls liefert eine Zerfallskonstante von 4.4 ML. Berücksichtigt man den PTCDA-Lagenabstand von 3.22 Å (vgl. Tabelle 2.1), erhält man eine mittlere freie Weglänge von 14.2 Å für die niederenergetischen Elektronen im PTCDA-Festkörper. Dieser Wert kann allerdings nur als grobe Abschätzung angesehen werden, da die Intensität des Grenzflächenzustands von Präparation zu Präparation leicht variiert und auch die Schichtdickenbestimmung mit einem Fehler behaftet ist.

In diesem Abschnitt wurde ein Zustand identifiziert, der durch die Adsorption von PTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche entsteht. Es handelt sich um einen unbesetzten

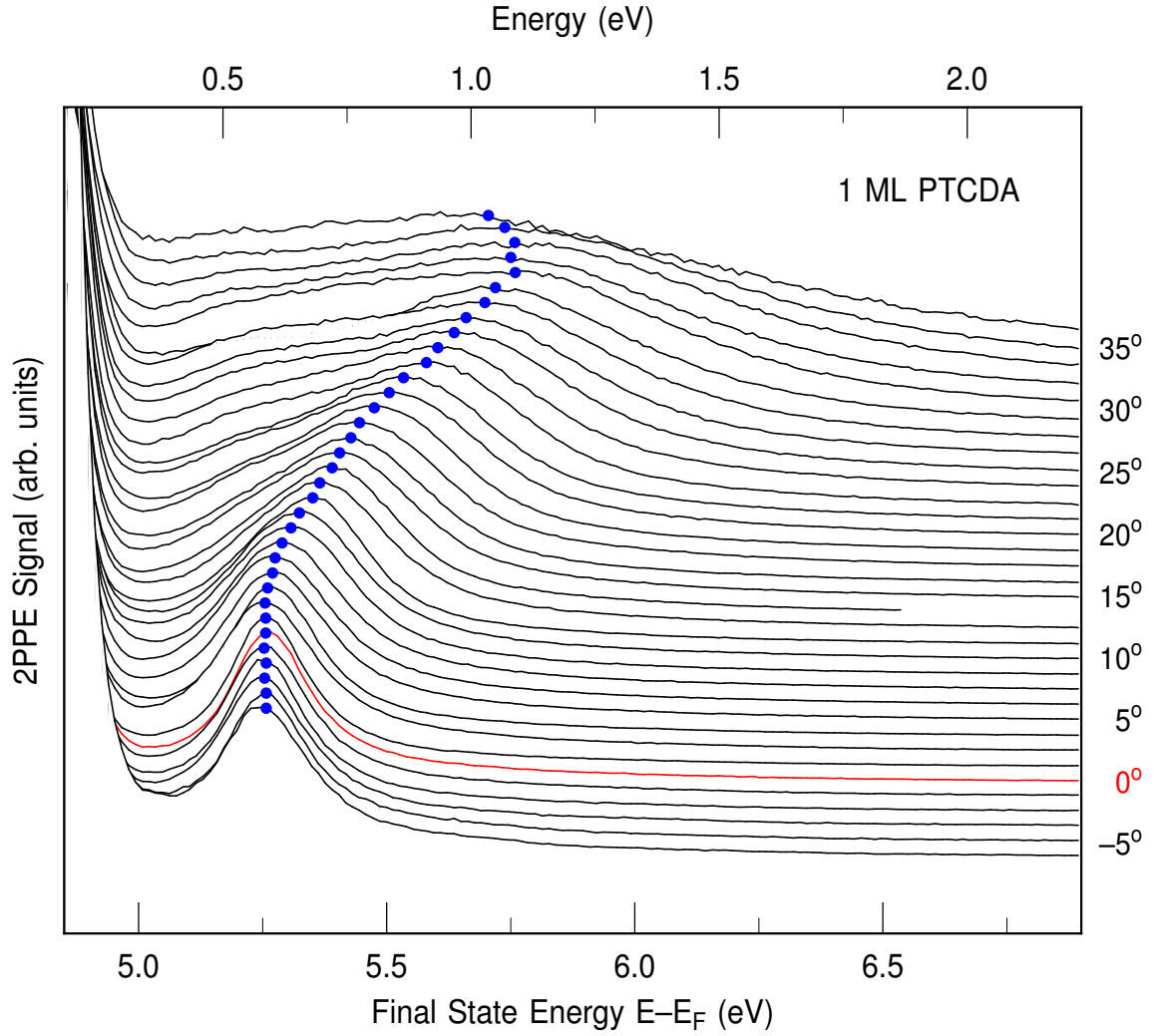


**Abb. 4.4:** 2PPE-Intensität des Grenzflächenzustands in Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung nach Anregung durch UV-Pulse (links). Die Signal-Intensität des Grenzflächenzustands nimmt exponentiell mit der Schichtdicke ab. Die Auswertung der Intensitätsabnahme in Abhängigkeit der PTCDA-Bedeckung ist rechts dargestellt. Ein exponentieller Fit der experimentellen Daten liefert eine Zerfallskonstante von 4.4 ML.

Zustand, der 0.6 eV oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Die exponentielle Abnahme des 2PPE-Signals des Zustands in Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung macht deutlich, dass es sich um einen Grenzflächenzustand handelt, der an der Metall-Molekül-Grenzfläche lokalisiert ist.

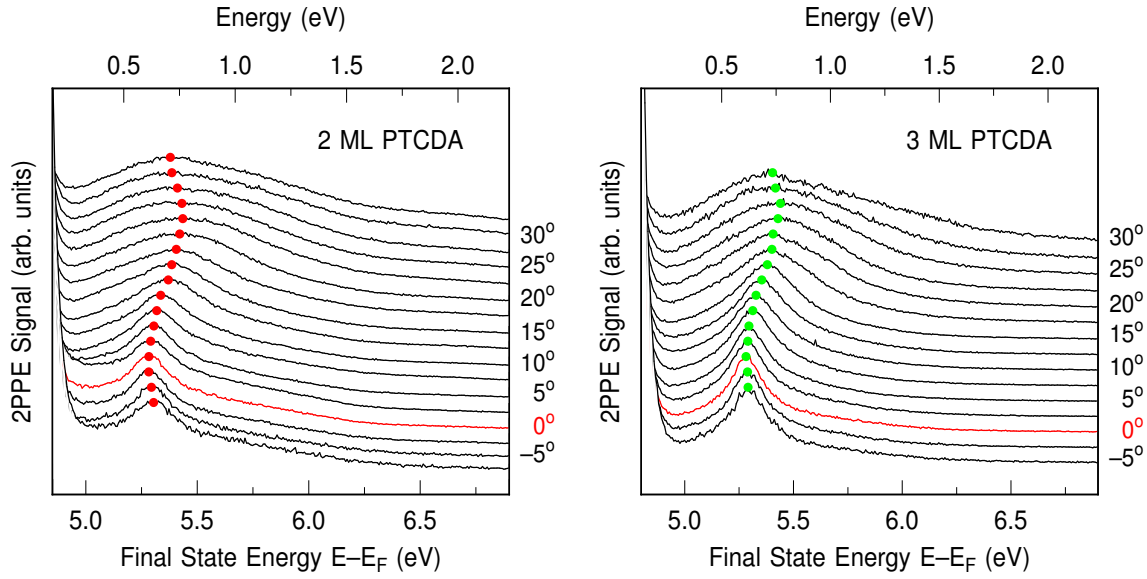
### 4.3 Winkelaufgelöste Messungen

Wie bereits in Abschnitt 2.1 diskutiert, können durch winkelaufgelöste Messungen Informationen über die zweidimensionale Bandstruktur der Oberfläche gewonnen werden. Für die PTCDA-Moleküle gilt, dass sie innerhalb einer Schicht nur schwach über die Anhydridgruppen miteinander wechselwirken. Zwischen den einzelnen Schichten, das heißt entlang der Stapelrichtung, gibt es jedoch eine stärkere Kopplung aufgrund der Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale. Dies spiegelt sich auch in der großen Anisotropie der Leitfähigkeit von PTCDA-Kristallen wider. Durch die starke Lokalisierung der Ladungsträger innerhalb einer Molekülschicht erwartet man für den LUMO- und



**Abb. 4.5:** 2PPE-Spektren für 1 ML PTCDA nach Anregung nur mit UV-Pulsen für verschiedene Emissionswinkel. Ein schwaches Gegenfeld von 250 mV zwischen Detektor und Probe verringerte den 1PPE-Untergrund. Die Spektren sind jeweils auf den Grenzflächenzustand normiert. Die Peakmaxima sind durch die blauen Datenpunkte gekennzeichnet. Man erkennt eine sinusförmige Dispersion des Grenzflächenzustands.

HOMO-Zustand eine große effektive Masse und damit verbunden sehr flache Bänder in  $k_{||}$ -Richtung. Die Dispersion des HOMO von PTCDA auf MoS<sub>2</sub> wurde in Abhängigkeit  $k_{\perp}$  schon untersucht [20]. Dort erhält man eine effektive Masse für den HOMO von  $m_{\text{eff}} = 5.28 m_0$ . In dieser Arbeit wurden winkelahängige 2PPE-Messungen an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche für unterschiedliche Schichtdicken durchgeführt. Diese Dispersionsmessungen geben Aufschluss über die Lokalisierung der Elektronen im Grenzflächenzustand.



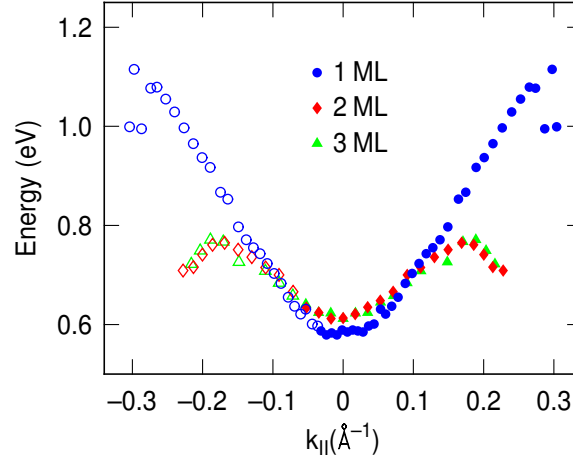
**Abb. 4.6:** Dispersionsmessungen für 2 ML (links) und 3 ML PTCDA (rechts) nach Anregung mit UV-Pulsen. Die Spektren sind jeweils auf den Grenzflächenzustand normiert. Die Peakmaxima sind durch Datenpunkte gekennzeichnet. Man erkennt für beide Bedeckungen die sinusförmige Dispersion des Grenzflächenzustands.

### 4.3.1 Dispersionsmessungen an der ZAPES II

In Abbildung 4.5 sind 2PPE-Spektren für 1 ML PTCDA für verschiedene Emissionswinkel dargestellt. Die Messungen wurden an der ZAPES II-Apparatur durch Drehen der Probe durchgeführt. Dabei erfolgte die Anregung nur mit UV-Pulsen. Da die Laserpulse für normale Emission unter einem Winkel von  $75^\circ$  auf die Probe treffen (vgl. Abschnitt 3.2) kann nur bei kleinen Winkeln in negativer Richtung gemessen werden, während in positiver Richtung ein Winkelbereich bis  $+35^\circ$  zugänglich ist. Zur Unterdrückung des 1PPE-Untergrunds wurde zwischen Detektor und Probe ein schwaches Gegenfeld von 250 meV angelegt. Bei normaler Emission erkennt man wieder den Grenzflächenzustand bei 0.6 eV über dem Fermi-niveau. Für größere Emissionswinkel verschiebt der Grenzflächenzustand zu höheren Energien und das Signal verbreitert sich deutlich. Eine starke Dispersion für den Grenzflächenzustand ist klar erkennbar. Die PTCDA-Moleküle besitzen auf der Ag(111)-Oberfläche eine sechsfache Rotations-symmetrie [8]. Die winkelaufgelösten 2PPE-Messungen mitteln dadurch über verschiedene Domänen unterschiedlicher Orientierung, so dass die genaue Richtung relativ zur PTCDA-Einheitszelle nicht angegeben werden kann. Ein Teil der Signalverbreiterung für größere Winkel wird vermutlich durch die Mittelung dieser Domänen verursacht. Bei Winkeln oberhalb von  $30^\circ$  verschiebt der Zustand wieder zu kleineren Energien.

Dispersionsmessungen für größere Bedeckungen sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Man erkennt sowohl für 2 ML als auch für 3 ML PTCDA-Bedeckung ein ähnliches Dispersionsverhalten wie für 1 ML PTCDA. Bei näherer Betrachtung werden aller-



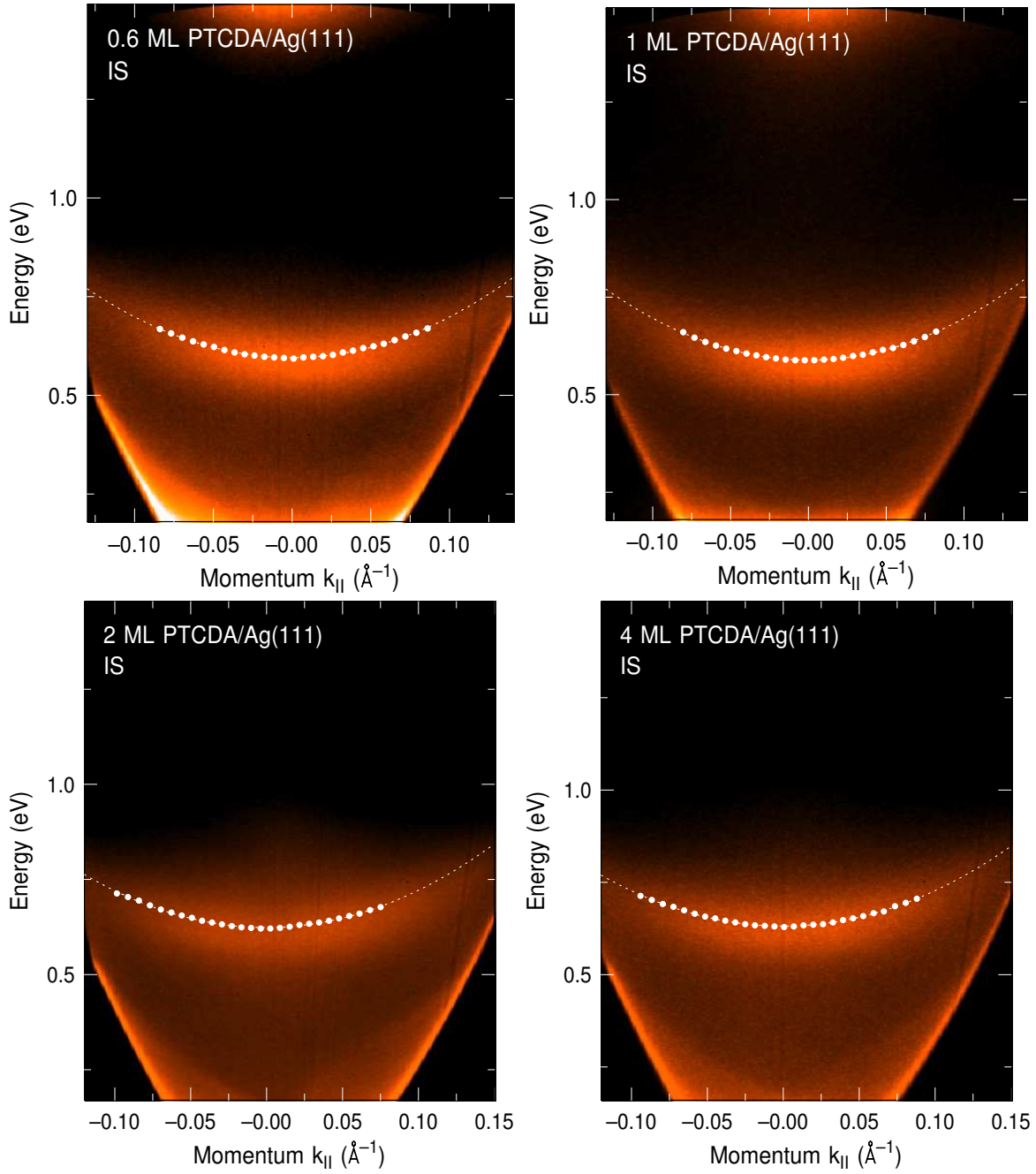


**Abb. 4.7:** Auswertung der Dispersionsmessungen für 1, 2 und 3 ML PTCDA. Aufgetragen ist die energetische Lage des Grenzflächenzustands als Funktion von  $k_{||}$ . Zur besseren Veranschaulichung wurden die für positive  $k_{||}$  gemessenen Datenpunkte als offene Symbole auch in negativer Richtung eingezeichnet. Für 1 ML erkennt man eine große Bandbreite von  $\sim 500$  meV und ein Umklappen bei  $0.26 \text{ \AA}^{-1}$ . Für 2 und 3 ML sehen die Dispersionsmessungen nahezu identisch aus. Im Vergleich zur ersten Monolage beobachtet man ein leichte Verschiebung zu höheren Energien und eine deutlich kleinere Bandbreite von  $\sim 150$  meV sowie ein früheres Umklappen bei  $0.16 \text{ \AA}^{-1}$ .

dings zwei Unterschiede zwischen der Monolage und den höheren Bedeckungen sichtbar: 1) Die Bandbreite für 1 ML PTCDA beträgt  $\sim 500$  meV, während sie für die höheren Bedeckungen nur etwa  $\sim 150$  meV groß ist. 2) Das sinusförmige Umklappen tritt bei den höheren Bedeckungen etwas früher auf als bei der Monolage. Die Unterschiede werden in Abbildung 4.7 noch deutlicher sichtbar. Hier ist die energetische Position des Grenzflächenzustands als Funktion von  $k_{||}$  für 1, 2 und 3 ML PTCDA-Bedeckung aufgetragen. Die offenen Symbole entsprechen den gespiegelten Datenpunkten für positive  $k_{||}$  und sind zur besseren Veranschaulichung eingezeichnet. Man erkennt deutlich die Unterschiede in der Bandbreite und das frühere Umklappen der höheren Bedeckungen. Zusätzlich beobachtet man für die höheren Bedeckungen eine leichte Verschiebung der Peakposition am  $\Gamma$ -Punkt hin zu größeren Energien. Diese Verschiebung ist auch schon in Abb. 4.4 sichtbar.

### 4.3.2 Dispersionsmessungen an der ZAPES

Die Dispersion des Grenzflächenzustands wurde zusätzlich mit Hilfe des 2D-Elektronenanalysators an der ZAPES-Apparatur untersucht. Hier kann man in einer Messung einen Winkelbereich von  $\pm 13^\circ$  abbilden und muss dadurch, im Gegensatz zur ZAPES II-Apparatur, nicht einzelne Messungen für unterschiedliche Probenwinkel durchführen. In Abbildung 4.8 sind 2D-Spektren des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen gezeigt. Die Lage der Peakmaxima für Schnitte bei



**Abb. 4.8:** 2D-Spektren des Grenzflächenzustands für verschiedene PTCDA-Bedeckungen aufgenommen bei einer Detektorenergie von  $E_{\text{kin}} = 1.53$  eV. Die Anregung wurde mit einem Pump-Puls von  $\hbar\omega_{\text{Green}} = 2.33$  eV und einem Probe-Puls von  $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.66$  eV durchgeführt. Die Peakmaxima, die durch Schnitte bei unterschiedlichen  $k_{||}$  bestimmt wurden, sind als Punkte eingezeichnet. Der Fit der effektiven Massen anhand der Peakmaxima ist gestrichelt eingezeichnet.

unterschiedlichen  $k_{||}$  ist durch Punkte gekennzeichnet. Da an der ZAPES-Apparatur ein anderes Lasersystem zur Verfügung steht, wurde der Grenzflächenzustand mit  $\hbar\omega_{\text{Green}} = 2.33$  eV gepumpt und mit  $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.66$  eV geprobt. Die Dispersion des Grenzflächenzustands zeigt dasselbe Verhalten, das auch schon an der ZAPES II beobachtet wurde. Die effektiven Massen sind für alle Bedeckungen nahezu identisch (eine detaillierte Auswertung der effektiven Massen des Grenzflächenzustands wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt) und man beobachtet für größere Bedeckungen eine leichte Verschiebung des Zustands zu höheren Energien. Das an der ZAPES II beobachtete Umklappen ist mit dem 2D-Analysator allerdings nicht sichtbar, da der abgebildete  $k_{||}$ -Bereich nicht groß genug ist. Bei gedrehter Probe aufgenommene Spektren lassen auch hier das Umklappen erahnen. Allerdings ist die Qualität der Spektren aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses deutlich geringer. Ein interessanter Aspekt wird in dem Spektrum mit 0.6 ML PTCDA-Bedeckung deutlich. Diese Schicht wurde über eine langsame Aufdampftrate verbunden mit einer kurzen Aufdampfzeit hergestellt. Selbst für diese Submonolagen-Bedeckung bildet sich der Grenzflächenzustand aus und ist von seiner Charakteristik her kaum von der geschlossenen Monolagenbedeckung unterscheidbar.

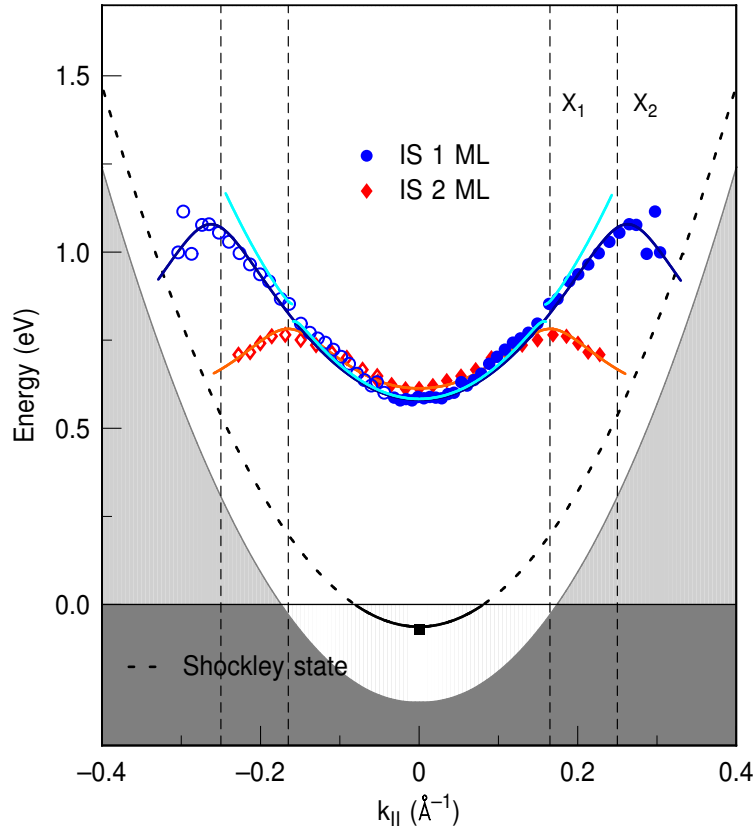
### 4.3.3 Auswertung der Dispersion

In diesem Abschnitt sollen nun die im Vorangegangenen gezeigten Dispersionsmessungen ausgewertet werden. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Herangehensweisen: Die an der ZAPES-Apparatur aufgenommenen 2D-Spektren zeigen nur einen kleineren Ausschnitt des  $k$ -Raums, das sinusförmige Umklappen wird nicht sichtbar. Diese Spektren werden deshalb mit Hilfe der einfachen parabolischen Dispersionsrelation

$$E(k_{||}) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m_0 m_{\text{eff}}} \quad (4.1)$$

gefitet, die die Bewegung nahezu freier Elektronen mit einer effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$  beschreibt. Die auf diese Art gefitteten effektiven Massen sind in Abbildung 4.8 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Für die an der ZAPES II-Apparatur aufgenommenen Dispersionsmessungen wurden die Datenpunkte am Bandboden ebenfalls mit Hilfe von Gleichung 4.1 gefittet. Zusätzlich dazu wird das für größere  $k_{||}$  beobachtete Umklappen der Dispersion mit der im Anhang A.1 beschriebenen Methode modelliert. Die Parameter, die in der zur Modellierung verwendeten Gl. A.16 variiert werden können, sind die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$ , die Gitterkonstante  $a$  und die Größe der Aufspaltung  $V_G$ . Alle Parameter wurden an die experimentellen Daten angepasst. Die auf diese Weise generierten Fitkurven sind in Abbildung 4.9 zusammen mit den gemessenen Dispersionsdaten in die Bandstruktur der sauberen Ag(111)-Oberfläche eingezeichnet. Für die erste Monolage wurden zwei Fitkurven erstellt, die das Umklappen an den beiden unterschiedlichen Brillouinzonengrenzen der PTCDA-Einheitszelle berücksichtigen. Die



**Abb. 4.9:** Position des Grenzflächenzustands eingezeichnet in die Bandstruktur des sauberen Ag(111) für eine und zwei Monolagen PTCDA. Die gefüllten Datenpunkte entsprechen den gemessenen Werten, die offenen Symbole entsprechen den am  $\Gamma$ -Punkt gespiegelten Werten und sind zur besseren Veranschaulichung eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien stellen die Fitkurven der Dispersion dar (für Details siehe Text). Die beiden unterschiedlichen Brillouinzonengrenzen der PTCDA-Monolage sind gestrichelt eingezeichnet und mit  $X_1$  und  $X_2$  markiert.

hellblaue Fitkurve entspricht dem Umklappen an der langen Seite der Einheitszelle. Dieses Umklappen ist in den Dispersionsmessungen für die 1 ML nicht besonders deutlich sichtbar, man erkennt allerdings an der Zonengrenze  $X_1$  eine kleine Energielücke, die ein Umklappen erahnen lässt. Deutlich ausgeprägter ist das Umklappen an der kurzen Seite der Einheitszelle, das durch die dunkelblaue Fitkurve beschrieben wird. Die effektive Masse, die für beide Fitkurven der Monolage verwendet wurde, betrug  $m_{\text{eff}} = 0.39 \pm 0.04$ . Für die zweite Monolage ist die Fitkurve orange eingezeichnet. Das Umklappen erfolgt deutlich früher und kann nur an der langen Seite der Einheitszelle beobachtet werden. Die effektive Masse für 2 ML PTCDA beträgt ebenfalls  $m_{\text{eff}} = 0.39 \pm 0.04$ . Die dritte Monolage (nicht eingezeichnet) lässt sich mit den identischen Parametern wie die zweite Monolage fiten. Vergleicht man die Lage der Brillouinzonengrenzen der PTCDA-Monolage (Abb. 4.9  $X_1$  und  $X_2$ ) mit den in

den Dispersionsmessungen beobachteten Umkehrpunkten, so ergibt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Dies impliziert einen Einfluss der PTCDA-Moleküle auf den Grenzflächenzustand, auf den später noch detailliert eingegangen wird.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Dispersionsmessungen an der ZAPES- und ZAPES II-Apparatur für die verschiedenen PTCDA-Bedeckungen zusammengefasst. Die an beiden Kammern bestimmten effektiven Massen stimmen sehr gut überein. Man erkennt, dass sich die effektive Masse des Grenzflächenzustands kaum verändert abhängig von der PTCDA-Bedeckung. Allenfalls in den Messungen an der ZAPES-Apparatur lässt sich ein minimaler Anstieg der effektiven Masse erkennen, der aber im Rahmen der Messungenauigkeit liegt. Trotzdem unterscheiden sich die Dispersionsmessungen für die Monolage von den dickeren PTCDA-Schichten. Für die erste Monolage erhält man eine Bandbreite von  $\sim 500$  meV, die Rückfaltung wird für größere  $k_{\parallel}$  beobachtet. Ab der zweiten Monolage ist die Bandbreite nur noch  $\sim 150$  meV, die Rückfaltung passiert bei kleineren  $k_{\parallel}$ . Die zweite Monolage beeinflusst also die elektronische Struktur des Grenzflächenzustands. Für größere Bedeckungen sieht man keine Unterschiede in der Dispersion im Vergleich zur zweiten Monolage.

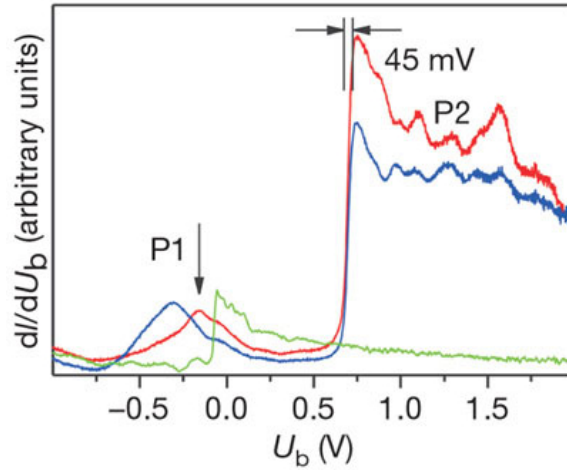
		0.6 ML	1 ML	2 ML	3 ML	4 ML
ZAPES:	$m_{\text{eff}}$	$0.37 \pm 0.04$	$0.36 \pm 0.04$	$0.39 \pm 0.04$		$0.40 \pm 0.04$
ZAPES II:	$m_{\text{eff}}$		$0.39 \pm 0.04$	$0.39 \pm 0.04$	$0.39 \pm 0.04$	

**Tab. 4.1:** Ergebnisse der Dispersionsmessungen an der ZAPES- und ZAPES II-Apparatur, mit deren Hilfe die effektiven Massen des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen bestimmt wurden.

#### 4.3.4 Diskussion

Die winkelaufgelösten Messungen an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche zeigen eine sehr starke Dispersion für den Grenzflächenzustand parallel zur Oberfläche. In dieser Richtung erwartet man nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Interessanterweise ist sie deutlich größer als die beobachtete Dispersion des HOMO-Zustands des PTCDA-Festkörpers senkrecht zur Oberfläche, also in Richtung des Überlapps der  $\pi$ -Orbitale [20].

Im Verlauf dieser Arbeit wurden von Tautz *et al.* Ergebnisse der Rastertunnelspektroskopie (STS) an Monolagen-Inseln von PTCDA auf Ag(111) veröffentlicht [15, 67]. Die Messungen zeigen ebenfalls einen unbesetzten Zustand  $\sim 0.7$  eV über dem Ferminiveau (vgl. Abbildung 4.10). Durch Experimente an PTCDA-Inseln unterschiedlicher Größe konnte die Dispersion des unbesetzten Zustands bestimmt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass sich über die quantenmechanische Beschränkung der Elektronen durch die Inseln stehende Wellen ausbilden, die diskreten  $k$ -Vektoren zugeordnet



**Abb. 4.10:** STS-Messungen für PTCDA/Ag(111). Die grüne Kurve entspricht STS-Messungen an der sauberen Ag(111)-Oberfläche. Die roten und blauen Kurven sind an Monolagen-Inseln von PTCDA aufgenommen. Der Zustand P1 entspricht dem ehemaligen LUMO, das unter das Fermi-niveau verschiebt. Der Zustand P2 stellt einen unbesetzten Zustand  $\sim 0.7$  eV über dem Fermi-niveau dar. (aus [15])

werden können. Mit  $m^* = 0.47 m_e$  ist die effektive Masse des unbesetzten Zustands etwas größer als die in dieser Arbeit bestimmten Werte. Aufgrund der zahlreichen Modellannahmen, die in die Auswertung der STS-Messungen eingehen, kann man aber von einer guten Übereinstimmung sprechen. Tautz *et al.* interpretieren diesen Zustand als LUMO+1 der Monolage. Die Grundlage für diese Interpretation ist die starke Verschiebung des LUMO für die erste Monolage. In IPS-Messungen findet man das LUMO der Multilage bei  $\sim 1.3$  eV [101, 102], das heißt, für die erste Monolage beobachtet man eine Verschiebung von etwa 1.6 eV. Impliziert man eine ähnlich starke Verschiebung für das LUMO+1, so erhält man eine zunächst plausible Erklärung für den unbesetzten Zustand im STS-Spektrum, die auch von DFT-Rechnungen gestützt wird, die das LUMO+1 der Monolage bei  $\sim 1$  eV voraussagt [66].

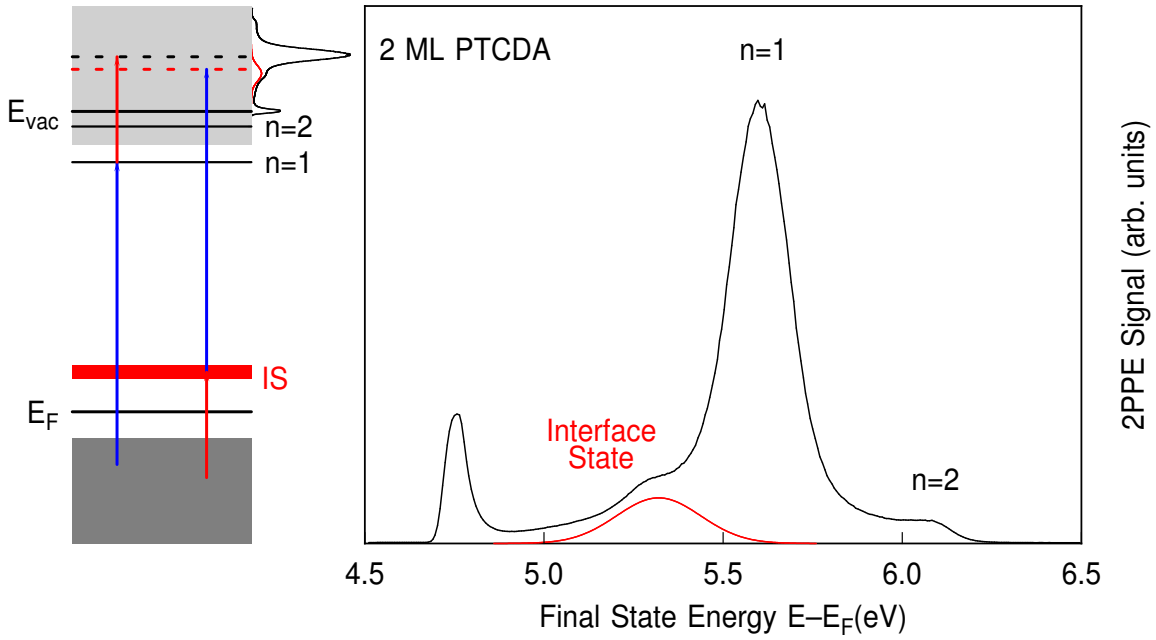
Vor kurzem wurden Messungen von Harris *et al.* veröffentlicht, in denen mit Hilfe von 2PPE ebenfalls das System PTCDA/Ag(111) untersucht wurde. Auch hier wird ein unbesetzter Zustand knapp oberhalb der Fermienergie detektiert, der in Analogie zu den Messungen von Tautz *et al.* als LUMO+1 interpretiert wird. In winkelabhängigen 2PPE-Messungen wurde außerdem die effektive Masse des Zustands als Funktion der Schichtdicke und Präparationstemperatur bestimmt. Die Ergebnisse stehen allerdings im Widerspruch zu den in dieser Arbeit bestimmten effektiven Massen. Die effektive Masse variiert dort zwischen  $0.58 m_e$  für 2 ML und  $0.96 m_e$  für 6 ML PTCDA und zusätzlich zwischen  $0.74 m_e$  und  $0.52 m_e$  für Präparationstemperaturen zwischen 200 K und 450 K für 2 ML PTCDA. Die Präparation scheint also einen Einfluss auf die effektive Masse zu haben. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass in unserem Fall für alle untersuchten Präparationen wohlgeordnete PTCDA-Schichten vorhanden waren

und somit  $0.39 m_e$  der effektiven Masse des Grenzflächenzustands für eine geordnete PTCDA-Schicht entspricht.

Die Interpretation des Grenzflächenzustands anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen unterscheidet sich von den eben diskutierten STS- und 2PPE-Messungen, die den Zustand als LUMO+1 identifizieren. Vor allen Dingen die kleine effektive Masse des Zustands und die damit verbundene starke Delokalisierung ist für einen reinen PTCDA-Molekülzustand nur schwer erklärbar. Zusätzlich ist die hohe Ladungsträgermobilität, die von Harris *et al.* mit  $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  abgeschätzt wird, nicht plausibel für einen Molekülzustand. Sie ist um mehrere Größenordnungen höher als die Ladungsträgermobilität im PTCDA-Festkörper entlang der Schichten, die zwischen  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegt [103]. Selbst die Ladungsträgermobilität senkrecht zu den PTCDA-Schichten mit  $0.1 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [104] ist deutlich geringer, obwohl in dieser Richtung aufgrund des Überlapps der  $\pi$ -Orbitale eine höhere Mobilität erwartet wird. Diese Unstimmigkeiten in der Zuordnung des Zustands sind auch schon in einem Review von Tautz diskutiert [16].

Die in dieser Arbeit bestimmte effektive Masse des Grenzflächenzustands ist mit  $0.39 m_e$  nahezu identisch zur effektiven Masse des Shockley-Oberflächenzustands auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche mit  $0.397 m_e$  [105]. Da der Shockley-Oberflächenzustand in den 2PPE-Spektren nach der PTCDA-Absorption verschwindet, liegt die Vermutung nahe, dass er stark an der Ausbildung des Grenzflächenzustands beteiligt ist und durch die PTCDA-Adsorption über das Fermi-niveau verschiebt und unbesetzt wird. Dieses Argument wird durch UPS-Messungen an edelgasbedeckten Metalloberflächen unterstützt, für die man ebenfalls eine Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands beobachtet. Allerdings ist die dort beobachtete Verschiebung aufgrund der schwächeren Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Metallsubstrat deutlich kleiner ( $60 - 120 \text{ meV}$ ) [106, 107]. Das Hauptargument liefern allerdings die zeitabhängigen Messungen, die im Anschluss an diesen Abschnitt vorgestellt werden. In den zeitabhängigen Messungen zeigt der Grenzflächenzustand eine sehr kurze Lebensdauer, die ein klares Indiz für einen starken Überlapp der Wellenfunktion mit dem Metall ist. Diese starke Kopplung deutet klar darauf hin, dass es sich um den verschobenen Shockley-Zustand der sauberen Ag(111)-Oberfläche handelt und nicht um das LUMO+1 der Monolage. Die beobachtete Rückfaltung der Dispersion an den Zonengrenzen der PTCDA-Einheitszelle lässt allerdings auch einen gewissen PTCDA-Charakter des Grenzflächenzustands erkennen und zwar vornehmlich für  $k_{\parallel} \gg 0$ . Die im Nachfolgenden diskutierten zeitaufgelösten Messungen sowie die Modellrechnungen werden nun einen tieferen Einblick in den Einfluss des Shockley-Zustands sowie der PTCDA-Moleküle auf die Ausbildung des Grenzflächenzustands geben.

Eine berechtigte Frage ist nun allerdings: Warum ist das tatsächliche LUMO+1 der Monolage in den 2PPE-Spektren nicht sichtbar? Wie in Abschnitt 2.1 schon diskutiert benötigt man für die Photoemission der Elektronen aus dem LUMO+1 einen passenden Endzustand in den PTCDA-Molekülen oberhalb des Vakuumniveaus. Die-



**Abb. 4.11: Links:** Anregungsschema für 2PPE-Messungen mit UV- und IR-Pulsen. Der  $n = 1$  wird mit UV-Pulsen besetzt und mit IR-Pulsen photoemittiert. Für den Grenzflächenzustand ist es umgekehrt, er wird hauptsächlich durch IR-Pulse besetzt und mit UV-Pulsen geprobt.

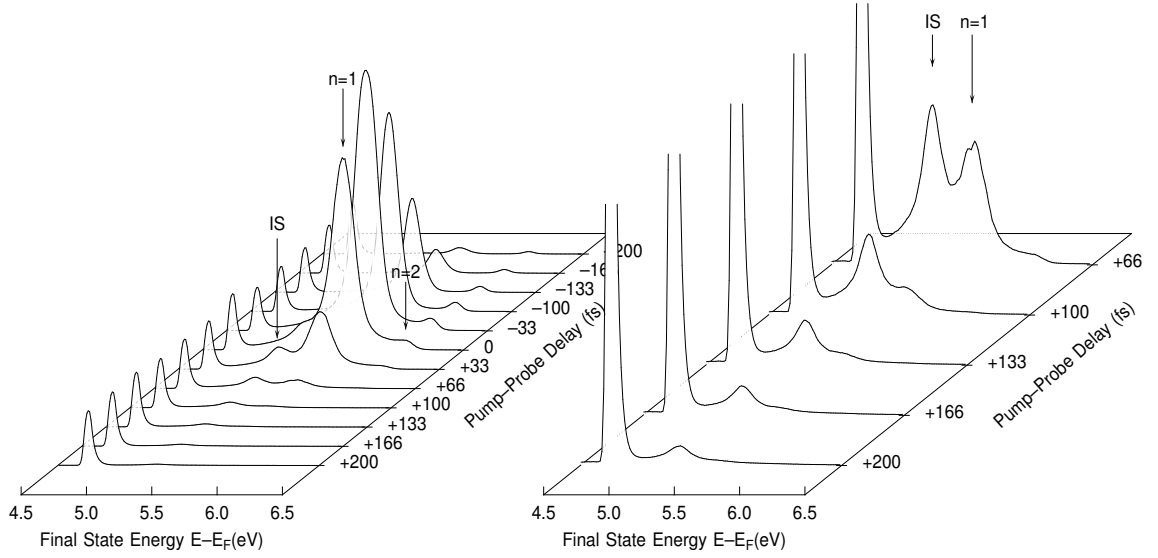
**Rechts:** 2PPE-Spektrum für 2 ML PTCDA angeregt mit UV- und IR-Pulsen. Die Verzögerung zwischen den Pulsen ist auf maximales Signal für den  $n = 1$  eingestellt. Der Grenzflächenzustand und der  $n = 1$  liegen im 2PPE-Spektrum aufgrund der unterschiedlichen Anregung energetisch sehr nahe beieinander.

se Voraussetzung muss für das LUMO+1 der Monolage nicht zwingend erfüllt sein, wodurch der Photoemissionsschritt unterdrückt würde. Dass bedeutet: Selbst wenn das LUMO+1 der Monolage mit der 2PPE angeregt wird, ist nicht gewährleistet, dass es im 2PPE-Spektrum auch detektiert werden kann.

## 4.4 Elektronendynamik des Grenzflächenzustands

Nachdem sich der letzte Abschnitt mit der Dispersion des Grenzflächenzustands beschäftigt hat, soll in diesem Abschnitt die inelastische Lebensdauer der Elektronen in dem Grenzflächenzustand untersucht werden. Die dafür durchgeführten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen wurden sowohl an der ZAPES-, als auch an der ZAPES II-Apparatur durchgeführt. An der ZAPES-II-Kammer werden die zeitaufgelösten Messungen über die Verzögerung von IR-Pulsen mit  $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.56$  eV relativ zu UV-Pulsen mit  $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.68$  eV realisiert. In Abbildung 4.11 ist ein typisches Spektrum für 2 ML PTCDA dargestellt, nach Anregung mit UV- und IR-Pulsen. Die Verzögerung zwischen beiden Pulsen ist dabei auf maximales Signal für den  $n = 1$ -





**Abb. 4.12:** 2PPE-Spektren für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen UV- und IR-Pulsen für 2 ML PTCDA-Bedeckung. Positives Delay bedeutet, dass der UV-Puls zeitlich später auf die Probe trifft. Man erkennt (links), dass die inelastische Lebensdauer des  $n = 1$ - und  $n = 2$ -Bildpotentialzustands bei negativen Delays sichtbar wird, während die Lebensdauer des Grenzflächenzustands bei positiven Delays liegt. Im rechten Bild sind die 2PPE-Spektren für positive Verzögerungszeiten vergrößert dargestellt. Dort ist der Grenzflächenzustand für positive Delays klar separiert vom  $n = 1$  detektierbar.

Bildpotentialzustand eingestellt. Der  $n = 1$  ist der dominierende Zustand im Spektrum und der Grenzflächenzustand ist nur als Schulter auf der niederenergetischen Seite des  $n = 1$  sichtbar. Der Grund dafür, dass die beiden Zustände im 2PPE-Spektrum energetisch so nahe beieinander liegen, wird durch das Anregungsschema links in Abbildung 4.11 verdeutlicht. Der  $n = 1$  liegt knapp unterhalb des Vakuumniveaus und kann dadurch nur mit UV-Photonen besetzt werden. Anschließend werden die Elektronen mit den IR-Photonen photoemittiert. Für den Grenzflächenzustand ist das Pump-Probe Schema umgekehrt. Der Zustand liegt nahe am Fermi-niveau und kann also mit IR-Photonen besetzt und mit UV-Photonen gepumpt werden. Der exponentielle Zerfall des Grenzflächenzustands liegt dadurch bei positiven Verzögerungszeiten (UV-Pulse später), während der exponentielle Zerfall des  $n = 1$  bei negativen Verzögerungszeiten sichtbar wird. Dies wird in Abbildung 4.12 nochmals verdeutlicht. Hier sind 2PPE-Spektren für verschiedene Pump-Probe Verzögerungszeiten dargestellt. Man sieht den exponentiellen Zerfall der Besetzung der Bildpotentialzustände bei negativen Verzögerungszeiten, während der Zerfall des Grenzflächenzustands bei positiven Verzögerungszeiten beobachtet werden kann. In der vergrößerten Darstellung der 2PPE-Spektren für positive Delays (Abbildung 4.12 rechts) erkennt man den Grenzflächenzustand klar separiert vom  $n = 1$ , da das Signal des  $n = 1$  für positive Verzögerungen schnell einbricht. Durch die unterschiedliche Anregung von

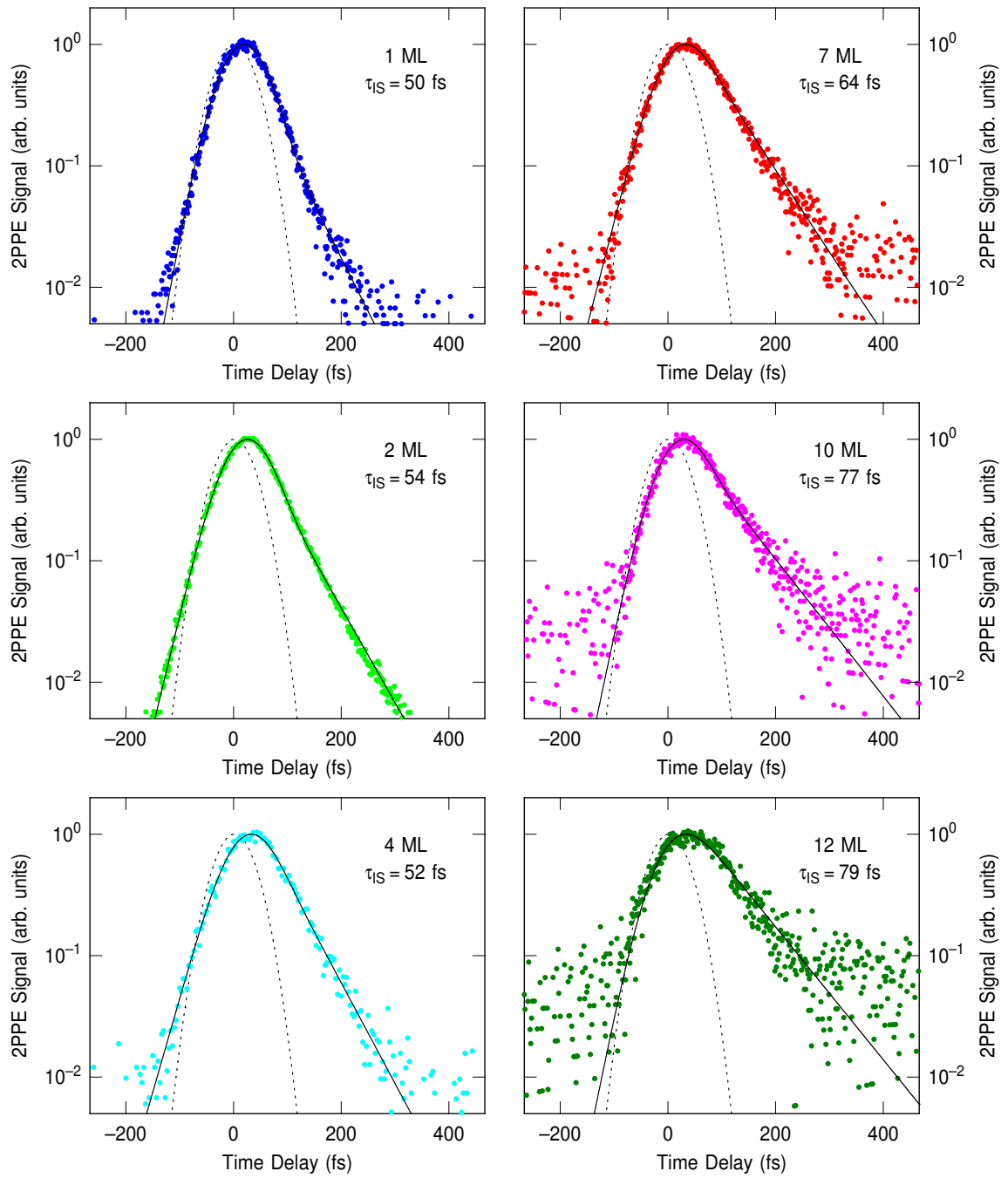
Grenzflächenzustand und  $n = 1$  besteht nun trotz der Dominanz des  $n = 1$ -Signals bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse, die Möglichkeit zeitabhängige Messungen am Grenzflächenzustand durchzuführen, um die inelastische Lebensdauer zu studieren.

#### 4.4.1 Zeitaufgelöste Messungen

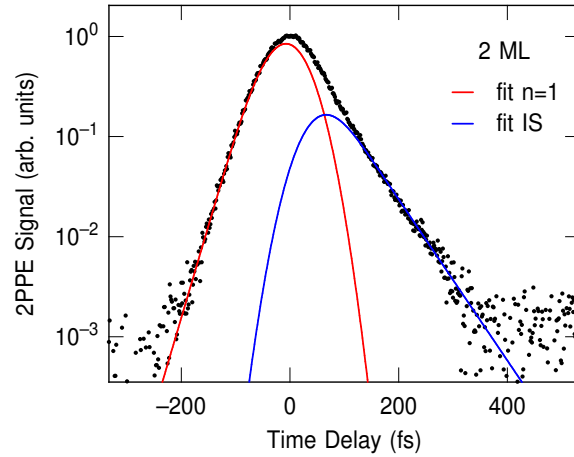
Die zeitaufgelösten Messungen an der ZAPES II-Apparatur wurden nun für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen durchgeführt. Die Bestimmung der inelastischen Lebensdauern der Elektronen erfolgte durch einen Fit der experimentellen Daten mit einem Ratengleichungsmodell (vgl. Abschnitt 2.2). Da der  $n = 1$ -Bildpotentialzustand für zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse mit dem Grenzflächenzustand überlagert ist, wurde zuerst die Lebensdauer des  $n = 1$  durch eine zeitabhängige Messung am Maximum des Zustands bestimmt. Anschließend wurde der Grenzflächenzustand vermessen und die Lebensdauer des  $n = 1$  im Ratengleichungsmodell für den Grenzflächenzustand fest vorgegeben. In Abbildung 4.13 sind zeitabhängige 2PPE-Spektren des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt logarithmisch aufgetragen. Der exponentielle Zerfall des Grenzflächenzustands ist für positive Verzögerungen deutlich zu erkennen. Die ebenfalls sichtbare Lebensdauer bei negativen Verzögerungen stammt vom  $n = 1$ -Bildpotentialzustand und wurde, wie oben erwähnt, im Ratengleichungsmodell berücksichtigt. Die mit Hilfe des Ratengleichungsmodells gefitteten Lebensdauern sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Für eine PTCDA-Bedeckung von einer Monolage zeigt der Grenzflächenzustand eine sehr kurze Lebensdauer von  $\tau_{\text{IS}} = 50$  fs. Für dünne PTCDA-Schichten ändert sich die Lebensdauer kaum und erst für größere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man einen leichten Anstieg in der Lebensdauer. Allerdings nimmt die Signalstärke mit ansteigender PTCDA-Bedeckung ab, da das Signal des Grenzflächenzustands durch die Schichten absorbiert wird, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt. Nichtsdestotrotz kann bis zu einer Schichtdicke von 13 ML die Lebensdauer des Grenzflächenzustands ausgewertet werden.

Für die in Abbildung 4.13 gezeigten zeitabhängigen Messungen fällt auf, dass die Fitkurven für positive Verzögerungszeiten keine einfach abfallende Gerade darstellen, sondern einen Knick aufweisen. Der Grund dafür liegt in der großen Intensität des  $n = 1$ -Bildpotentialzustands. Er trägt für kleine positive Verzögerungen noch zum 2PPE-Signal bei, wodurch der exponentielle Zerfall des Grenzflächenzustands erst bei größeren Verzögerungen sichtbar wird. In dem Ratengleichungsmodell wird dies durch eine unterschiedlich große Wichtung der beiden im Fit verwendeten Lebensdauern berücksichtigt. In Abbildung 4.14 wird dieser Effekt illustriert. Dort sind exemplarisch für die zeitabhängige Messung für 2 ML PTCDA die jeweiligen Beiträge des  $n = 1$  und des Grenzflächenzustands zur Fitkurve abgebildet.

Die Lebensdauer des  $n = 1$ -Bildpotentialzustands, die ebenfalls als Funktion der Schichtdicke bestimmt wurde, ist nahezu unabhängig von der PTCDA-Bedeckung.



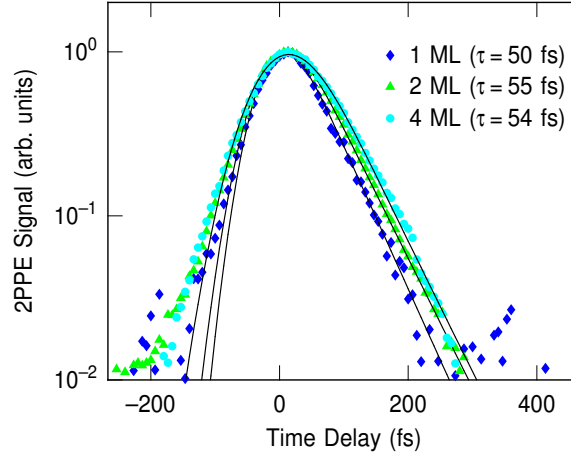
**Abb. 4.13:** Zeitaufgelöste 2PPE-Spektren des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, aufgenommen an der ZAPES II. Die gestrichelte Linie entspricht der Kreuzkorrelation zwischen den UV- und IR-Pulsen. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus einem Fit über ein Ratengleichungsmodell. Die Lebensdauer des Grenzflächenzustands ist bei positiven Verzögerungen sichtbar. Bei negativen Verzögerungen erkennt man den Beitrag der Lebensdauer des  $n = 1$ .



**Abb. 4.14:** Zeitaufgelöstes 2PPE-Spektrum des Grenzflächenzustands für 2 ML PTCDA. Der Beitrag des  $n = 1$ -Zustands zur Fitkurve ist rot dargestellt, der Beitrag des Grenzflächenzustands blau.

Die für die saubere Oberfläche bestimmte Lebensdauer von  $\tau_{n=1} = 24$  fs verkürzt sich leicht auf 18 fs für die erste Monolage und bleibt anschließend für höhere Bedeckungen nahezu konstant bei  $\sim 20$  fs. Anders ist das Verhalten des  $n = 2$ -Zustands. Hier beobachtet man einen starken Anstieg der Lebensdauer von 16 fs für die saubere Oberfläche auf bis zu 65 fs für eine 4 ML dicke PTCDA-Schicht. Für größere Bedeckungen nimmt die Lebensdauer des  $n = 2$  dann wieder leicht ab. Das unterschiedliche Verhalten der ersten beiden Bildpotentialzustände kann unter Berücksichtigung ihrer Wellenfunktion und des daraus resultierenden Maximums ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretiert werden. Der  $n = 1$ -Zustand ist innerhalb der ersten beiden Monolagen der PTCDA-Schicht lokalisiert und wird deshalb durch die höheren Schichten nicht signifikant beeinflusst, was sich auch in seiner Lebensdauer widerspiegelt. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $n = 2$  liegt allerdings weiter entfernt vom Metall, so dass die ersten PTCDA-Schichten wie eine Tunnelbarriere für die Elektronen im  $n = 2$  wirken. Dies führt zu einem Anstieg der Lebensdauer. Für eine ausführliche Diskussion des Einflusses von PTCDA auf die Bildpotentialzustände der Ag(111)-Oberfläche sei auf die Arbeit von M. Marks verwiesen [57].

Der Grenzflächenzustand wurde ebenfalls an der ZAPES-Apparatur zeitabhängig vermessen. Aufgrund des unterschiedlichen Lasersystems wird der Grenzflächenzustand allerdings hier mit Laserpulsen der Energie  $\hbar\omega_{\text{Green}} = 2.33$  eV gepumpt und mit  $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.66$  eV photoemittiert. Der experimentelle Vorteil besteht darin, dass der Grenzflächenzustand im 2PPE-Spektrum nicht mehr mit dem  $n = 1$ -Zustand überlagert ist. Der Nachteil für die zeitabhängigen Messungen ist allerdings das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das im Vergleich zur ZAPES II-Apparatur deutlich geringer ist. In Abbildung 4.15 sind zeitabhängige 2PPE-Spektren am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt für den Grenzflächenzustand dargestellt, die an der ZAPES-Apparatur aufgenommen wurden. Im



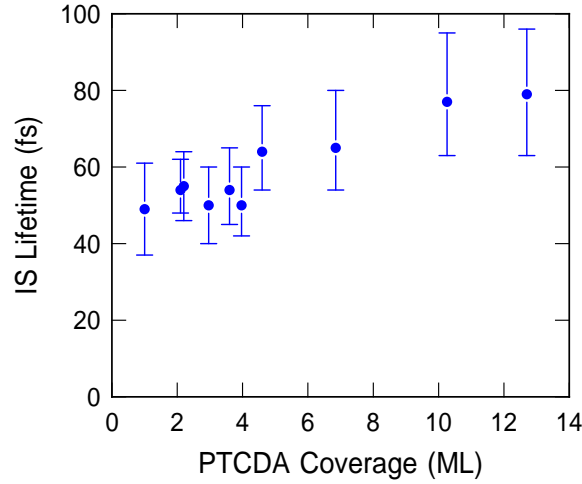
**Abb. 4.15:** Zeitaufgelöste 2PPE-Spektren des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, aufgenommen an der ZAPES-Apparatur. Der Grenzflächenzustand wurde mit  $\hbar\omega_{\text{Green}} = 2.33$  eV gepumpt und mit  $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.66$  eV photoemittiert.

Vergleich zu den Messungen an der ZAPES II-Apparatur erhält man nahezu identische Lebensdauern für den Grenzflächenzustand.

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten 2PPE-Messungen am Grenzflächenzustand zusammengefasst. Die mit Hilfe des Ratengleichungsmodells bestimmten Lebensdauern sind als Funktion der PTCDA-Bedeckung aufgetragen. Dabei wurden sowohl die Messungen an der ZAPES- als auch an der ZAPES II-Apparatur berücksichtigt. Für kleine PTCDA-Bedeckungen erhält man für den Grenzflächenzustand eine kurze Lebensdauer von  $\sim 55$  fs. Bis zu einer PTCDA-Bedeckung von 4 ML bleibt die Lebensdauer des Grenzflächenzustands nahezu konstant. Erst für größere PTCDA-Bedeckungen steigt die Lebensdauer des Grenzflächenzustands leicht an und erreicht bei 13 ML etwa 80 fs. Die Untersuchung der Lebensdauer für größere PTCDA-Bedeckungen ist nicht möglich, da durch die Absorption der Photoelektronen in den höheren Schichten das 2PPE-Signal zu gering ist.

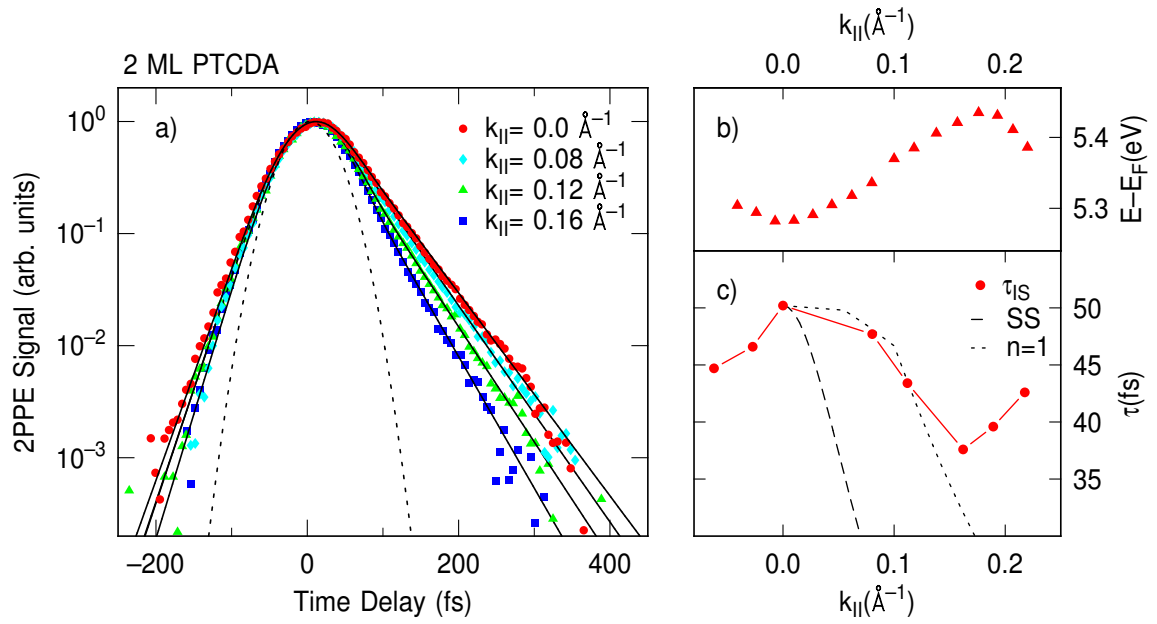
#### 4.4.2 Winkelabhängigkeit der Lebensdauern

Die Diskussion der Lebensdauer des Grenzflächenzustands konzentrierte sich bisher auf Messungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, das heißt für  $k_{\parallel} = 0$ . Im Folgenden soll daher auf die Parallelimpulsabhängigkeit der Lebensdauern des Grenzflächenzustands eingegangen werden. Dafür wurden für unterschiedliche Probenwinkel jeweils zeitabhängige Messungen an der ZAPES II-Apparatur durchgeführt. Die Anregung erfolgte also wieder mit UV- und IR-Pulsen. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, verbreitert sich das Signal des Grenzflächenzustands für größere  $k_{\parallel}$ . Dies erschwert die Lebensdauermessungen, die aber nichtsdestotrotz bis  $k_{\parallel} \sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  mit guter Auflösung möglich



**Abb. 4.16:** Lebensdauer des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCD/ Bedeckungen am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Für kleine PTCD/-Bedeckungen bleibt die Lebensdauer nahezu konstant. Für größere PTCD/-Bedeckungen beobachtet man einen leichten Anstieg der Lebensdauer.

sind. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse für eine PTCD/-Bedeckung von 2 ML dargestellt. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt erhält man in guter Übereinstimmung mit den vorigen Messungen eine Lebensdauer von  $\tau_{IS} = 51$  fs. Für größere  $k_{||}$  beobachtet man eine Abnahme der Lebensdauer. Bei  $k_{||} \sim 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  erreicht man ein Minimum mit einer Lebensdauer von  $\tau_{IS} = 37$  fs. Geht man zu noch größeren  $k_{||}$  steigt die Lebensdauer des Grenzflächenzustands wieder leicht an. Ein interessanter Aspekt zeigt sich, wenn man die Winkelabhängigkeit der Lebensdauer des Grenzflächenzustands mit den bereits vorgestellten Dispersionsmessungen vergleicht. In Abbildung 4.17b und c sind sowohl die Dispersion als auch die Lebensdauer gegen  $k_{||}$  aufgetragen. Man erkennt sofort die Korrelation zwischen der Dispersion und der Lebensdauer für den Grenzflächenzustand. Am Bandboden, also am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, zeigt der Grenzflächenzustand die längste Lebensdauer. Am Rand der Brillouinzone, also bei  $k_{||} \sim 0.165 \text{ \AA}^{-1}$ , wird die Lebensdauer minimal und steigt anschließend wieder an. Zusätzlich sind in Abbildung 4.17c die winkelabhängigen Lebensdauern des Shockley-Oberflächenzustands sowie des  $n = 1$ -Bildpotentialzustands auf der sauberen Oberfläche zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet. Dabei wurden für beide Zustände die Lebensdauern so skaliert, dass sie am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit der Lebensdauer des Grenzflächenzustands übereinstimmen. Die Lebensdauern für den Shockley-Oberflächenzustand sind aus Referenz [108] extrahiert. Dort wird mit Hilfe von Vielteilchenrechnungen die Zerfallsrate des Shockley-Oberflächenzustands als Funktion von  $E - E_F$  bestimmt und mit experimentellen Daten aus STS-Messungen verglichen. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ergibt sich für den Shockley-Oberflächenzustand eine Lebensdauer von  $\tau_{SS} \sim 220$  fs, woraus sich eine Skalierung von  $\sim 0.23$  ergibt. Die Lebensdauern für den  $n = 1$ -Bildpotentialzustand stammen aus Messungen von K. Schubert [56]. Hier wurde die Winkelabhängigkeit der



**Abb. 4.17:** a) Zeitabhängige 2PPE-Spektren des Grenzflächenzustands für unterschiedliche  $k_{||}$  für 2 ML PTCDA. Die Kreuzkorrelation für die UV- und IR-Pulse ist gestrichelt eingezeichnet. b) Dispersionsmessung des Grenzflächenzustands für 2 ML PTCDA. c) Lebensdauer des Grenzflächenzustands in Abhängigkeit von  $k_{||}$  für 2 ML PTCDA (rot). Die gestrichelten Linien entsprechen den winkelabhängigen Lebensdauern des Shockley-Oberflächenzustands sowie des  $n = 1$ -Bildpotentialzustands auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche, die auf die Lebensdauer des Grenzflächenzustands skaliert wurden (Details siehe Text).

Lebensdauer mit Hilfe der zeitaufgelösten 2PPE für die saubere Ag(111)-Oberfläche bestimmt. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt beträgt die  $n = 1$  Lebensdauer  $\tau_{n=1} \sim 28$  fs, so dass der Skalierungsfaktor  $\sim 2$  entspricht.

Man erkennt deutlich, dass vor allen Dingen der Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche eine sehr viel stärkere winkelabhängige Änderung in der Lebensdauer zeigt. Die Abnahme ist sehr viel größer. Auch für den  $n = 1$  zeigt sich eine stärkere Abnahme, die allerdings erst für größere  $k_{||}$  zu beobachten ist. Dieser Effekt hängt allerdings auch mit der größeren effektiven Masse des  $n = 1$ -Zustands zusammen. Neben der langsameren Abnahme der winkelabhängigen Lebensdauer des Grenzflächenzustands unterscheidet er sich auch dadurch, dass man einen Anstieg für größere  $k_{||}$  beobachtet. Sowohl in der langsameren Abnahme, als auch in dem erneuten Anstieg der Lebensdauer wird der Einfluss der PTCDA-Moleküle auf den Grenzflächenzustand sichtbar. Welche Erkenntnisse man aus den zeitabhängigen Messungen gewinnen kann, soll im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

### 4.4.3 Diskussion der zeitabhängigen Messungen

Für den Grenzflächenzustand wurde für eine Monolage eine Lebensdauer von  $\tau_{\text{IS}} = 50$  fs am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt gemessen. Auch für größere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man nur einen leichten Anstieg der Lebensdauer. Diese sehr kurze Lebensdauer ist ein klares Anzeichen, dass die in den Grenzflächenzustand angeregten Elektronen über eine Wechselwirkung mit den Metallzuständen des Silbers relaxieren. Da sich der Grenzflächenzustand 0.6 eV oberhalb des Fermi-niveaus befindet und damit in der projizierten Bandlücke des Silberkristalls liegt, können die Elektronen nicht über elastische Zerfälle in das Metall gelangen. Der Zerfall erfolgt damit inelastisch über die Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Solche Zerfallsprozesse wurden für Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen in den letzten Jahren intensiv untersucht [58]. Im Allgemeinen sind solche Zerfälle komplizierte Vielteilchenprobleme, die von der Wellenfunktion der Zustände, dem zur Verfügung stehenden Phasenraum für die Elektron-Loch-Paar-Anregung und der Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung abhängen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass für Zustände auf der gleichen Oberfläche die Lebensdauer nahezu linear mit der sogenannten *bulk penetration*  $p = \int_{-\infty}^0 |\Psi(z)|^2 dz$ , dem Anteil der Wellenfunktion im Metall (vgl. Abschnitt 2.4) sowie dem Energieabstand zum Fermi-niveau  $E - E_{\text{F}}$  skaliert [108, 109]. Für die saubere Ag(111)-Oberfläche liegt der  $n = 1$ -Bildpotentialzustand bei  $E_{n=1} - E_{\text{F}} = 3.8$  eV (vgl. Abb. 3.5). Die Wellenfunktion des  $n = 1$ -Zustand liegt zum größten Teil im Vakuum und die *bulk penetration* ist  $p_{n=1} = 23\%$  [110]. Die Lebensdauer für den  $n = 1$ -Zustand beträgt  $\tau_{n=1} = 24$  fs am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [111, 112]. Der durch die PTCDA-Adsorption entstehende Grenzflächenzustand liegt bei  $E_{n=1} - E_{\text{F}} = 0.6$  eV und damit um mehr als das Sechsfache näher am Fermi-niveau. Der Phasenraum für den Elektron-Loch-Paar-Zerfall von Elektronen im Grenzflächenzustand ist dadurch merklich reduziert. Hätte der Grenzflächenzustand dieselbe *bulk penetration* wie der  $n = 1$ -Bildpotentialzustand, das heißt, wäre er hauptsächlich in der PTCDA-Schicht lokalisiert, dann würde man aufgrund des reduzierten Phasenraums eine Lebensdauer von mehr als 150 fs erwarten. Die gemessene Lebensdauer für den Grenzflächenzustand von 50 fs ist aber im Vergleich zum  $n = 1$  nur etwa doppelt so groß. Die Lebensdauerermessungen deuten also auf eine deutlich größere *bulk penetration* für den Grenzflächenzustand von etwa  $p_{\text{IS}} \sim 75\%$  hin. Dieser Wert ist vergleichbar mit der *bulk penetration* des Shockley-Oberflächenzustands auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.5). Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man durch die Betrachtung der Linienbreite des Shockley-Oberflächenzustands selbst. Dabei wurde die Linienbreite sowohl experimentell mit Hilfe von STS vermessen [113–115], als auch theoretisch über Vielteilchenrechnungen in der *GW approximation* [108] bestimmt. Auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche liegt der Shockley-Oberflächenzustand bei  $k_{\parallel} \sim 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  etwa 0.6 eV über dem Fermi-niveau. Seine Linienbreite beträgt dort etwa  $\Gamma \sim 25$  meV [108]. Modellrechnungen ergeben, dass etwas 50% der Linienbreite durch Intraband-



streuung zustande kommt [114]. Da Intrabandstreuung am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt nicht möglich ist, kann dieser Beitrag vernachlässigt werden. Dadurch erhält man mit  $\tau = \hbar/\Gamma$  eine inelastische Lebensdauer von 52 fs für den Shockley-Zustand bei  $E - E_F = 0.6$  eV. Dieses Ergebnis ist in perfekter Übereinstimmung mit der Lebensdauer des Grenzflächenzustands.

Untersuchte Systeme, bei denen ebenfalls durch Adsorption induzierte unbesetzte Zustände auftreten, sind Cs/Cu(111) [25, 116, 117] und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>/Cu(111) [24, 118]. Für beide Systeme liegen die durch die Adsorption entstehenden Zustände  $\sim 3$  eV über dem Fermi-niveau. Die Lebensdauern sind dabei etwas kürzer, aber in der Größenordnung mit der des Grenzflächenzustands vergleichbar. Berücksichtigt man den aufgrund ihrer energetischen Lage deutlich größeren Phasenraum der Zustände auf Cs/Cu(111) und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>/Cu(111), erhält man ein weiteres Indiz für den guten Überlapp der Wellenfunktion des Grenzflächenzustands mit dem Metallzuständen des Silberkristalls.

Für größere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man einen Anstieg in der Lebensdauer des Grenzflächenzustands von  $\tau \sim 50$  fs auf  $\tau \sim 80$  fs. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die Folgende: Die ersten beiden PTCDA-Monolagen nehmen eine Sonderstellung ein, sowohl bezüglich ihrer elektronischen Struktur als auch in ihrer Bindungsstärke zum Silbersubstrat. Dadurch wachsen die PTCDA-Moleküle erst ab der dritten Lage in einer dem Festkörper ähnlichen Struktur. In der Festkörperstruktur bilden sich die typischen HOMO- und LUMO-Zustände aus, zwischen denen intramolekulare Anregungen möglich sind. Diese Anregungen besitzen typischerweise deutlich längere Lebensdauern. Wie in Kapitel 5 noch ausführlich besprochen wird, tauchen durch die intramolekulare Anregung im PTCDA langlebige Elektronen knapp oberhalb des Fermi-niveaus auf, deren Lebensdauer stark mit der PTCDA-Schichtdicke ansteigt. Da der Grenzflächenzustand ebenfalls in der Nähe des Fermi-niveaus liegt, detektiert man auch dort einen Beitrag der längerlebigen Elektronen für größere PTCDA-Bedeckungen. Aufgrund der deutlichen Abnahme des 2PPE-Signals des Grenzflächenzustands für größere PTCDA-Bedeckungen ist es allerdings nicht möglich, die beiden Komponenten in den zeitabhängigen Spektren voneinander zu trennen.

Sowohl die Abschätzung der Lebensdauer über die *bulk penetration*, als auch die Abschätzung über die Linienbreite des Shockley-Zustands 0.6 eV oberhalb des Fermi-niveaus deuten daraufhin, dass der Zustand an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche dem Shockley-Oberflächenzustand sehr ähnlich ist. Die kurze Lebensdauer impliziert einen starken Überlapp der Wellenfunktion mit den Metallzuständen. Zusammen mit der nahezu identischen effektiven Masse in der Nähe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes legt dies die Vermutung nahe, dass der Grenzflächenzustand grundsätzlich durch eine Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands um 0.66 eV entstanden ist. Wie schon in Abschnitt 4.3 diskutiert, beobachtet man eine solche Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands ebenfalls für die Adsorption von Edelgasen auf Metalloberflächen. Im Vergleich zu PTCDA/Ag(111) ist die dort beobachtete Verschiebung allerdings deutlich gerin-

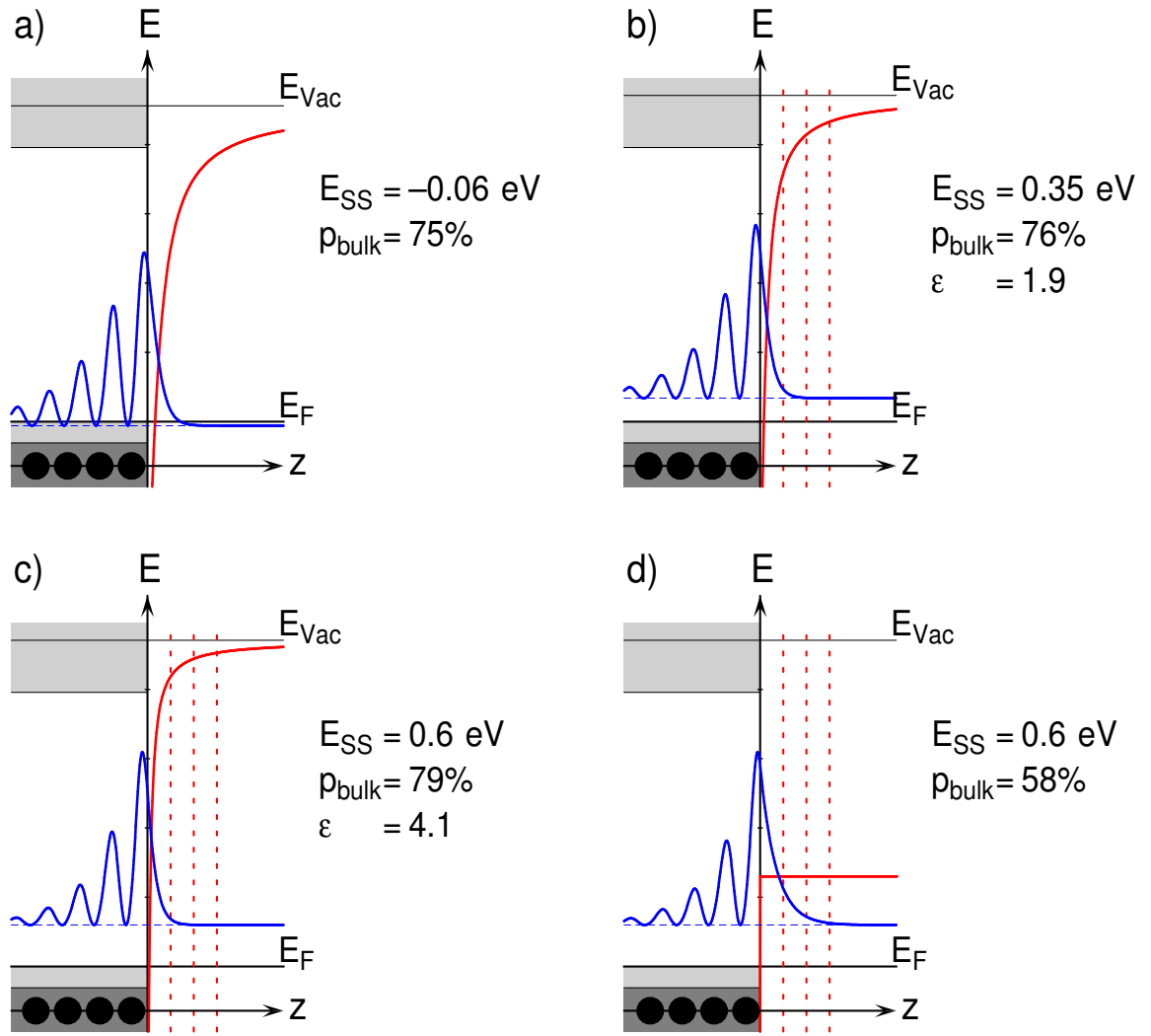
ger (60 – 120 meV). Zusätzlich wird für PTCDA/Ag(111) durch die Chemisorption der ersten Monolage die elektronische Struktur der Grenzfläche stark beeinflusst [1], so dass ein Vergleich mit den edelgasbedeckten Metalloberflächen nicht ohne weiteres möglich ist.

Der Einfluss der PTCDA-Moleküle zeigt sich auch in den winkelabhängigen Lebensdauerermessungen. Die in Abbildung 4.17 dargestellte Abhängigkeit der Lebensdauer von  $k_{||}$  unterscheidet sich deutlich von der erwarteten Abhängigkeit für den reinen Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche. Die Abnahme der Lebensdauer des Grenzflächenzustand ist deutlich geringer, zusätzlich beobachtet man einen erneuten Anstieg an der Brillouinzonegrenze der PTCDA-Einheitszelle. Für größere  $k_{||}$  scheint der Grenzflächenzustand also mehr PTCDA-Charakter zu bekommen und der Einfluss der PTCDA-Schicht zuzunehmen.

## 4.5 Modellrechnungen

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der PTCDA-Schicht auf den Shockley-Oberflächenzustand mit Hilfe eines Modellpotentials modelliert werden. Dabei wird die detaillierte elektronische Struktur der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche zunächst komplett vernachlässigt und die PTCDA-Schicht in vereinfachter Weise als homogenes, polarisierbares Medium betrachtet, das durch seine Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  charakterisiert ist. Ausgangspunkt für die Modellrechnungen ist ein modifiziertes Chulkov-Potential  $V(z)$ , das im Anhang A.2 detailliert beschrieben wird. Es ermöglicht die PTCDA-Schicht durch eine Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und ein Affinitätsniveau  $E_A$  zu modellieren. Für dieses modifizierte Chulkov-Potential wird die eindimensionale Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst und die Wellenfunktion des Shockley-Oberflächenzustands berechnet.

Auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche erhält man für die energetische Position des Shockley-Zustands mit Hilfe des Chulkov-Potentials  $E_{SS} = -0.06$  eV [110]. Dies ist in perfekter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert [105]. In Abbildung 4.18a sind das Chulkov-Potential sowie die daraus resultierende Wellenfunktion des Shockley-Zustands für die saubere Ag(111)-Oberfläche dargestellt. Anhand der Wellenfunktion berechnet sich daraus für die saubere Oberfläche eine *bulk penetration* von  $p_{\text{bulk}} = 75\%$ . Um die PTCDA-Schicht zu simulieren, wurde zunächst eine Dielektrizitätskonstante von  $\varepsilon = 1.9$  für das modifizierte Chulkov-Potential gewählt. Dieser Wert entspricht der Dielektrizitätskonstante des PTCDA-Festkörpers senkrecht zur Stapelrichtung [65]. Aufgrund der Polarisierbarkeit des Mediums kommt es zu einer Abschirmung des Bildpotentials. Allein dieser einfache Effekt reicht aus, um eine große Verschiebung des Shockley-Zustands zu verursachen, wie in Abbildung 4.18b zu sehen ist. Für  $\varepsilon = 1.9$  verschiebt der Shockley-Zustand schon um mehr als 0.4 eV auf  $E = 0.35$  eV. Da die PTCDA-Moleküle in der ersten Monolage stark mit dem Metall



**Abb. 4.18:** Modellrechnungen für den Shockley-Oberflächenzustand. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächen-Potentiale sind rot eingezeichnet, die Wellenfunktionen des jeweiligen Shockley-Oberflächenzustands blau. Die Position des Silberatoms im Festkörper ist durch schwarze Kreise schematisch dargestellt. Die PTCDA-Schichten sind rot gestrichelt angedeutet. a) Saubere Ag(111)-Oberfläche. b) Ag(111) bedeckt mit einer dielektrischen Schicht mit  $\epsilon = 1.9$ . c) Ag(111) bedeckt mit einer dielektrischen Schicht mit  $\epsilon = 4.1$ . d) Stufenpotential mit einer Höhe von 1.3 eV, entsprechend der energetischen Lage des LUMO+1 der ersten Monolage.

wechselwirken, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Polarisierbarkeit der ersten Monolage größer ist als die Polarisierbarkeit des PTCDA-Festkörpers. Der experimentell bestimmte Wert von  $E_{IS} = 0.6 \text{ eV}$  für die energetische Lage des Grenzflächenzustands kann mit  $\epsilon = 4.1$  reproduziert werden (vgl. Abbildung 4.18c). Vergleicht man die Potentiale von Abbildung 4.18a und Abbildung 4.18b+c, so erkennt man, dass der maßgebliche Effekt der Dielektrizitätskonstante auf das Potential  $V(z)$  ein steilerer

Anstieg in der Nähe der Oberfläche ist. Als Konsequenz wandert die Barriere für die Elektronen in der Umgebung des Fermilevels näher an das Metall. Dadurch wird der Shockley-Oberflächenzustand zu höheren Energien hin verschoben. Dabei ändert sich die *bulk penetration* im Vergleich zur sauberen Oberfläche nur minimal und beträgt  $p_{\text{bulk}} = 79\%$  für die Rechnungen mit  $\varepsilon = 4.1$ . Das im Chulkov-Potential verwendete abgeschirmte Bildpotential berücksichtigt allerdings nicht das Vorhandensein von unbesetzten elektronischen Zuständen innerhalb der PTCDA-Schicht. Diese unbesetzten Zustände würden die Potentialbarriere absenken, so dass die Wellenfunktion weiter in die PTCDA-Schicht eindringen kann. Die niedrigsten unbesetzten Zustände für das PTCDA sind das LUMO+1 der ersten Monolage bei  $E \sim 1.3$  eV [9] und das LUMO der zweiten Monolage bei  $E \sim 1.4$  eV [101]. Damit liegen diese Zustände energetisch in der Nähe des Grenzflächenzustands. Vor allen Dingen für größere  $k_{\parallel}$  erwartet man durch die starke Dispersion des Grenzflächenzustands einen größeren Einfluss durch die unbesetzten Molekülzustände, da er energetisch näher an die unbesetzten Molekülzustände rückt. Um den Einfluss dieser unbesetzten Molekülzustände auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wellenfunktion zu testen, wurden die Modellrechnungen zusätzlich für ein Stufenpotential mit einer Höhe von 1.3 eV durchgeführt. Dies entspricht der energetischen Lage des LUMO+1 in der ersten Monolage [9]. Verwendet man dieses Potential, kann die energetische Lage des Grenzflächenzustands reproduziert werden, indem die Energiebarriere um 0.25 Å näher an die Oberfläche verschoben wird. Wie erwartet, dringt die Wellenfunktion für ein solches Potential weiter in die PTCDA-Schicht ein (vgl. Abbildung 4.18d), der Zustand bekommt also mehr PTCDA-Charakter. Die *bulk penetration* ist mit  $p_{\text{bulk}} = 58\%$  allerdings immer noch sehr groß.

Mit Hilfe des übersimplifizierten Modellpotentials lässt sich die Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands beschreiben und damit die Interpretation des Grenzflächenzustands untermauern. Allerdings kann die Chemisorption und die damit verbundene starke Wechselwirkung der ersten PTCDA-Monolage in dem einfachen Modell nicht beschrieben werden. Für eine exakte theoretische Beschreibung müssen diese Aspekte berücksichtigt werden.

## 4.6 Interpretation des Grenzflächenzustands

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse über den Grenzflächenzustand auf PTCDA/Ag(111) sollen nun genutzt werden, um eine abschließende Aussage über die Herkunft und den Charakter dieses Zustands zu machen.

Die vorgestellten Lebensdauermessungen zeigen mit einer Lebensdauer von  $\tau \sim 50$  fs klar eine starke Kopplung des Grenzflächenzustands an das Metall. Dadurch liefern sie ein starkes Indiz, dass der Grenzflächenzustand dem Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Ag(111)-Oberfläche entspricht, der durch die dielektrische PTCDA-

Schicht über das Fermi-Niveau verschoben wird. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit den Dispersionsmessungen, die für den Grenzflächenzustand eine effektive Masse zeigen, die nahezu identisch mit der des Shockley-Zustands der sauberen Ag(111)-Oberfläche ist. Auch die im vorigen Abschnitt diskutierten Modellrechnungen unterstützen diese Aussage. Allerdings wird in den Modellrechnungen die Chemisorption der ersten Monolage komplett vernachlässigt. Auch in den winkelabhängigen Lebensdauermessungen zeigt sich für  $k_{\parallel} \gg 0$  der Einfluss der PTCDA-Schicht, da die Abnahme der Lebensdauer deutlich geringer ist als für den reinen Shockley-Oberflächenzustand erwartet. In zahlreichen Photoemissions-, Röntgenabsorptions-, EELS- und Struktur-Messungen ist ersichtlich, dass die Wechselwirkung zwischen den Silber  $s$ - und  $d$ -Zuständen und den PTCDA-Orbitalen sehr stark ist [1]. Vor allen Dingen das LUMO der ersten Monolage ist stark an der Bindung beteiligt. Für die Monolage PTCDA verschwindet das LUMO in den Röntgenabsorptions- und Inverse Photoemissions-Messungen und ein neuer Zustand taucht auf, der durch das Fermi-Niveau abgeschnitten wird und teilweise gefüllt ist. Dieser neue Zustand besitzt einen kleinen Beitrag der Ag  $4s$ -Zustände und einen großen Beitrag vom LUMO des PTCDA. Er hat einen bindenden Charakter bezüglich der PTCDA-Ag(111) Bindung. Aus diesem Grund sollte sich auch ein antibindender Zustand oberhalb von  $E_F$  befinden. Dieser Zustand sollte einen starken Metallcharakter besitzen und wäre dadurch in den Röntgenabsorptionsmessungen, die die  $1s$ -Molekülzustände verwenden, nur schwer sichtbar. In den 2PPE-Messungen sollte er aber messbar sein. Unter der Berücksichtigung der Chemisorption der ersten Monolage PTCDA erwartet man daher einen zweidimensionalen Grenzflächenzustand, der parallel zur Oberfläche ein  $s$ -artige Dispersion um  $k_{\parallel} \sim 0$  aufweist.

In diesem Fall überschneiden sich die Interpretation mit Hilfe der chemischen Bindung und das physikalische Bild eines Grenzflächenzustands, der die Eigenschaften des Shockley-Oberflächenzustands besitzt. Unter Berücksichtigung aller in diesem Kapitel vorgestellten Messungen und Modellrechnungen kann der Grenzflächenzustand als Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche interpretiert werden, der durch die PTCDA-Schicht über das Fermi-Niveau verschoben wird und für  $k_{\parallel} \gg 0$  mit dem LUMO+1 der ersten Monolage hybridisiert ist.

## 4.7 Ergebnisse

Gegenstand dieses Kapitels war die Untersuchung der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche mit Hilfe der Zweiphotonen-Photoemission. Durch die Adsorption von PTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche beobachtet man einen Anstieg in der Austrittsarbeit, der durch den Ladungstransfer zwischen dem Metall und der ersten Monolage verursacht wird. Für die erste Monolage ist die Änderung mit  $\Delta\Phi \approx 135$  meV am größten, für größere Bedeckungen verringert sich der Effekt auf  $\Delta\Phi \approx 100$  meV. Durch die

Adsorption von PTCDA taucht ein neuer unbesetzter Zustand im 2PPE-Spektrum auf, der 0.6 eV oberhalb der Fermienergie liegt. Gleichzeitig verschwindet das Signal des Shockley-Oberflächenzustands. Schichtdickenabhängige Messungen identifizieren diesen neuen Zustand als Grenzflächenzustand zwischen dem Metall und der ersten Monolage PTCDA.

Der Grenzflächenzustand zeigt eine starke Dispersion parallel zur Oberfläche, die mit  $m_{\text{eff}} = 0.39$  nahezu identisch mit der effektiven Masse des Shockley-Oberflächenzustands auf der sauberen Ag(111)-Oberfläche ist. In den Dispersionsmessungen beobachtet man eine Rückfaltung des Grenzflächenzustands. Eine Modellierung der Bandstruktur zeigt, dass die Rückfaltung sehr gut mit den Grenzen der rechteckigen PTCDA-Einheitszelle übereinstimmt. Die Dispersion der ersten Monolage zeigt dabei eine dominante Rückfaltung mit der Brillouinzonengrenze, die der kurzen Seite der Einheitszelle entspricht und eine große Bandbreite von  $\sim 500$  meV hat. Ab der zweiten Monolage nimmt die Bandbreite auf  $\sim 150$  meV ab und das Umklappen wird an der langen Seite der Einheitszelle beobachtet. Die effektive Masse bleibt für alle untersuchten PTCDA-Bedeckungen nahezu konstant.

In den zeitaufgelösten 2PPE-Messungen konnte eine sehr kurze Lebensdauer für den Grenzflächenzustand von  $\sim 50$  fs bestimmt werden, die eine starke Kopplung des Zustands an das Metall impliziert. Für größere Bedeckungen beobachtet man einen leichten Anstieg der Lebensdauer. Winkelabhängige Lebensdauermessungen in Abhängigkeit des Parallelimpulses zeigen eine Korrelation der Zerfalldynamik mit der gemessenen Bandstruktur. Dabei ist die beobachtete Abnahme der Lebensdauer für größere  $k_{\parallel}$  kleiner als für den reinen Shockley-Oberflächenzustand erwartet wird. Zusätzlich wird ein Anstieg an der Brillouinzone der PTCDA-Einheitszelle beobachtet.

Mit Hilfe eines modifizierten Chulkov-Potentials wurde anschließend der Einfluss der PTCDA-Schichten auf den Shockley-Oberflächenzustand über eine schwach wechselwirkende dielektrische Schicht modelliert. Mit  $\varepsilon = 4.1$  konnte eine Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands auf 0.6 eV oberhalb des Fermi-niveaus beobachtet werden, verbunden mit einer sich kaum ändernden *bulk penetration*. Eine Berücksichtigung von unbesetzten Zuständen in der Molekülschicht durch ein Stufenpotential kann ebenfalls die Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands reproduzieren, führt aber zu einer kleineren *bulk penetration*.

Eine Interpretation des Grenzflächenzustands legt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich um den Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche handelt, der durch die PTCDA-Schicht über das Fermi-niveau geschoben wird und für  $k_{\parallel} \gg 0$  mit dem LUMO+1 des PTCDA hybridisiert ist. Die Hybridisierung wird durch die Dispersionsmessungen sowie die winkelabhängigen Lebensdauermessungen unterstützt.

## Kapitel 5

# Intramolekulare Anregung an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche

Nachdem im vorigen Kapitel der Grenzflächenzustand für PTCDA/Ag(111) mit Hilfe der Zweiphotonen-Photoemission untersucht wurde, soll in diesem Kapitel auf die intramolekulare Anregung an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche eingegangen werden. Der erste Teil des Kapitels widmet sich zeitaufgelösten Photolumineszenz(PL)-Messungen, die als Vergleich für die nachfolgenden zeitaufgelösten 2PPE-Messungen dienen, um die intramolekulare Anregung zu bestätigen. Dabei werden die PL-Spektren zunächst charakterisiert und mit bereits bekannten Messungen verglichen, bevor auf die Schichtdickenabhängigkeit und zeitabhängigen PL-Messungen eingegangen wird. Im Anschluss daran werden die 2PPE-Messungen vorgestellt, mit deren Hilfe die elektronische Struktur sowie die Dynamik der intramolekularen Anregung an der PTCDA/Ag(111) Grenzfläche studiert wird. Den Anfang bildet eine Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der 2PPE-Messungen. Mit zunehmender PTCDA-Schichtdicke beobachtet man eine Zunahme des 2PPE-Signals in der Nähe der Fermienergie, welches von der Anregung in den PTCDA-Molekülen herrührt. Danach wird die Abhängigkeit der 2PPE-Spektren von der Photonenenergie vorgestellt, die dazu dient, unbesetzte und besetzte Molekülzustände zu identifizieren. Dabei wird zum einen auf die 2PPE-Spektren eingegangen, die mit UV+Grün-Pulsen angeregt wurden, als auch auf Spektren, die mit UV+UV-Pulsen angeregt wurden. Nachfolgend wird die Elektronendynamik der intramolekularen Anregung mit Hilfe von zeitaufgelösten 2PPE-Messungen bestimmt. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Diskussion der Ergebnisse.

## 5.1 Zeitaufgelöste PL-Messungen an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche

In diesem Abschnitt sollen die zeitaufgelösten PL-Messungen an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche vorgestellt werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten PL-Messungen wurde alle an dem in Abschnitt 3.3.3 vorgestellten experimentellen Aufbau durch-

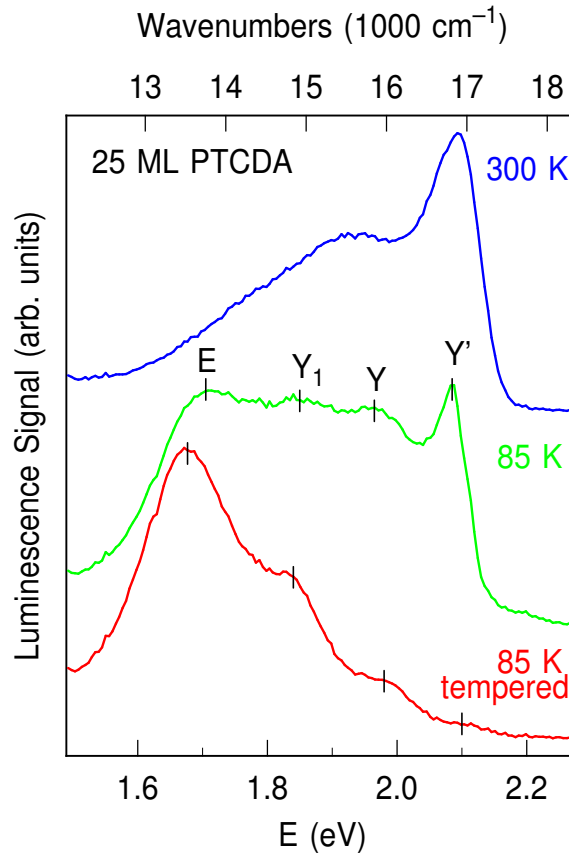
geführt. Die Anregung der PL erfolgte mit Hilfe der ersten harmonischen des OPAs, wobei typischerweise eine Wellenlänge von 510 nm ( $\hbar\omega = 2.43$  eV) verwendet wurde. Alle untersuchten PTCDA-Schichten wurden bei  $T_S = 270$  K gewachsen.

Die Photolumineszenz wurde für das System PTCDA/Ag(111) schon ausführlich für unterschiedliche Wachstumstemperaturen untersucht [78, 119]. Auch zeitaufgelöste PL-Messungen wurden schon an PTCDA durchgeführt. Diese Messungen sind sowohl für PTCDA-Einkristalle als auch für PTCDA-Schichten, gewachsen auf einer mit Wasserstoff passivierten Si(100)-Oberfläche, durchgeführt worden [120–122]. Die Motivation für die PL-Messungen in dieser Arbeit besteht allerdings nicht darin, die bereits durchgeführten Experimente nochmals zu reproduzieren oder zu verbessern. Vielmehr dienen die PL-Messungen der Interpretation der im zweiten Teil des Kapitels gezeigten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen, auf welchen das Hauptaugenmerk des Kapitels liegt. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, erhält man für größere PTCDA-Bedeckungen ein kleines 2PPE-Signal knapp oberhalb der Fermikante welches mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Mit den PL-Messungen kann klar gezeigt werden, dass eine intramolekulare Anregung in der PTCDA-Schicht erfolgt. Die Schichtdickenabhängigkeit sowie die Zeitabhängigkeit der PL-Messungen lässt sich dabei mit den 2PPE-Messungen korrelieren. Dadurch kann das beobachtete 2PPE-Signal an der Fermikante klar einer intramolekularen Anregung in den PTCDA-Molekülen zugeordnet werden. Die hier gezeigten PL-Messungen stellen also wichtige Vorexperimente für das Verständnis der 2PPE-Messungen dar.

### 5.1.1 Charakterisierung der Photolumineszenz-Spektren

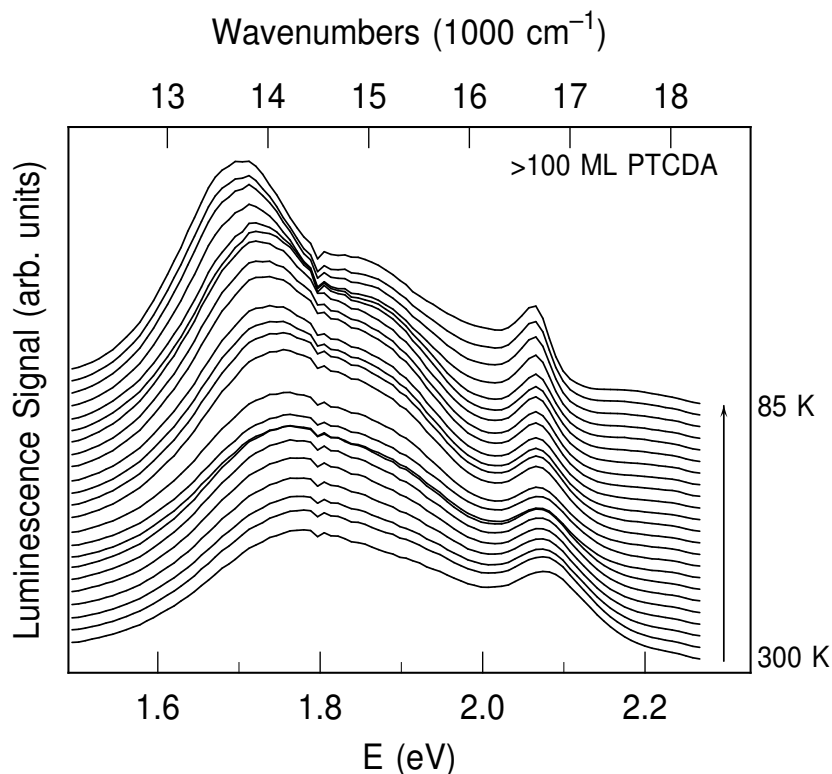
In Abbildung 5.1 sind PL-Spektren für 25 ML PTCDA/Ag(111) für unterschiedliche Proben temperaturen sowie nach anschließendem Tempern der Probe bei 400 K dargestellt. Das bei Raumtemperatur aufgenommene PL-Spektrum weist außer dem dominanten Peak bei 2.1 eV keine besonders ausgeprägte Struktur auf. Durch Abkühlen der Probe auf 85 K nimmt die Intensität des PL-Signals im Bereich zwischen 1.6 und 2.0 eV stark zu und die Strukturen werden deutlich schärfer. Man kann nun vier Peaks im PL-Spektrum zuordnen, die mit  $E$ ,  $Y_1$ ,  $Y$  und  $Y'$  bezeichnet werden. Tempert man die Probe für ca. 45 Minuten bei 400 K erkennt man deutliche Unterschiede in PL-Spektrum im Vergleich zur ungetemperten Probe. Die Intensität der ersten drei Peaks ändert sich relativ zueinander: Bei konstanter Intensität von  $E$  nimmt das Signal von  $Y_1$  und  $Y$  ab. Die drastischste Änderung ergibt sich für den Peak  $Y'$ . Für die PL-Spektren der ungetemperten Probe, sowohl bei 300 K als auch bei 85 K, ist  $Y'$  der dominierende Peak, während er für die getemperte Probe kaum noch sichtbar ist. Die verschiedenen Peaks können unterschiedlichen Emissionsprozessen zugeordnet werden (vgl. auch Abschnitt 2.7.3) [78, 79]: Peak  $Y$  entspricht dabei der Emission aus dem [0-0]-Übergang eines Frenkel-Exzitons, während Peak  $Y_1$  dem [0-1]-Übergang, also dem Übergang in einen angeregten vibronischen Zustand, zugeordnet wird. Der





**Abb. 5.1:** PL-Spektren für 25 ML PTCDA/Ag(111) angeregt mit  $\hbar\omega = 2.43$  eV. Die Schichten wurden bei  $T_S = 270$  K gewachsen und für unterschiedliche Probertemperaturen und nach anschließendem Tempern der Probe gemessen. Die charakteristischen PL-Komponenten sind in den Spektren markiert.

Peak  $E$  entstammt aus der Emission aus einem exzimerähnlichen Zustand. Eine Sonderstellung nimmt der Peak  $Y'$  ein. Während die Zustände  $E$ ,  $Y_1$  und  $Y$  auch in PL-Messungen auf anderen Substraten beobachtet werden [79], ist der Zustand  $Y'$  bisher ausschließlich für das System PTCDA/Ag(111) beobachtbar [78]. Dieser Zustand wird einem sogenannten *self-trapped*-Exziton zugeordnet, welches durch eine lokale Gitterverzerrung hervorgerufen wird. Die Ausbildung dieses *self-trapped*-Exzitons wird durch das Wachstumsverhalten von PTCDA auf Ag(111) bei  $T_S = 270$  K begünstigt. Für Wachstumstemperaturen um 270 K wachsen die PTCDA-Schichten zwar sehr glatt, aber es existieren Bereiche unterschiedlicher Struktur, die der  $\alpha$ - bzw. der  $\beta$ -Phase entsprechen. Zwischen diesen Bereichen entstehen Gitterverzerrungen, die die Bildung von *self-trapped*-Exzitonen begünstigen. Diese Erklärung wird durch das PL-Spektrum der getemperten Probe untermauert. Durch das Tempern der Probe bei 400 K reißen die PTCDA-Schichten auf und es entstehen große Inseln die der reinen  $\alpha$ -Phase entsprechen, bei vollständig verschwindender  $\beta$ -Phase. Dadurch werden auch die Gitterverzerrungen in den PTCDA-Schichten minimiert und der Zustand

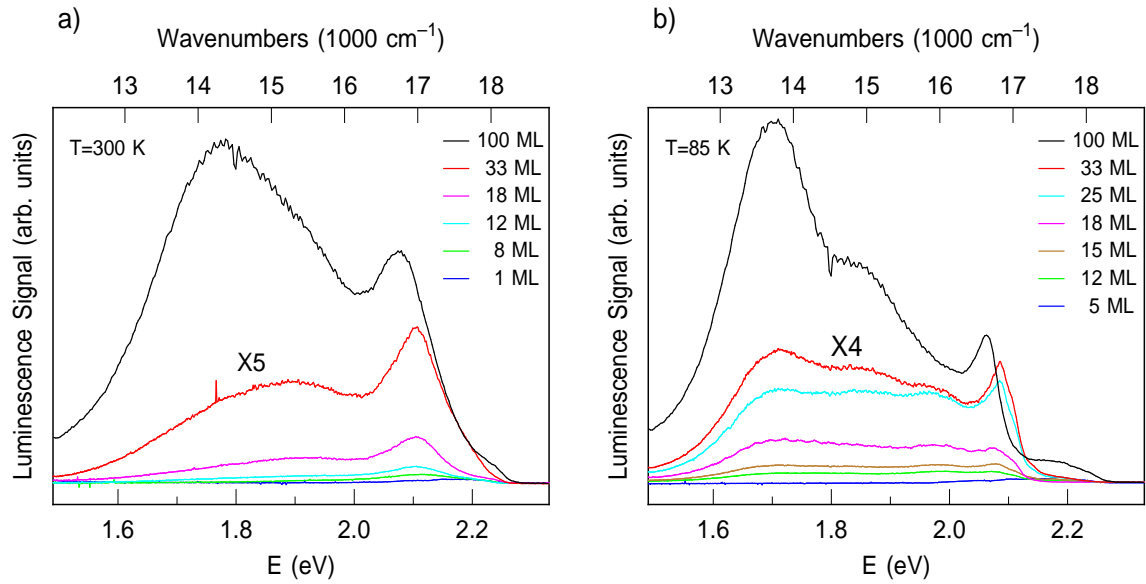


**Abb. 5.2:** PL-Spektren für eine PTCDA Bedeckung größer 100 ML angeregt mit  $\hbar\omega = 2.43$  eV. Die PL-Spektren wurden für unterschiedliche Proben Temperaturen zwischen 300 K und 85 K aufgenommen. Man erkennt, dass die exzitonischen Zustände mit abnehmender Proben Temperatur deutlich schärfer werden.

$Y'$  nahezu komplett unterdrückt. Diese Beobachtung wurde schon von Schneider *et al.* gemacht, wobei sich die relativen Peakintensitäten in den dortigen PL-Spektren leicht von den hier gezeigten PL-Spektren unterscheiden [78, 119]. Eine mögliche Erklärung ist die unterschiedliche Messtemperatur, die in den dortigen Experimenten bei 20 K lag. Der Einfluss der Proben Temperatur auf die Form der PL-Spektren ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass die PL-Intensität mit abnehmender Proben Temperatur zunimmt und die verschiedenen Zustände deutlich schärfer werden.

### 5.1.2 Schichtdickenabhängigkeit der Photolumineszenz

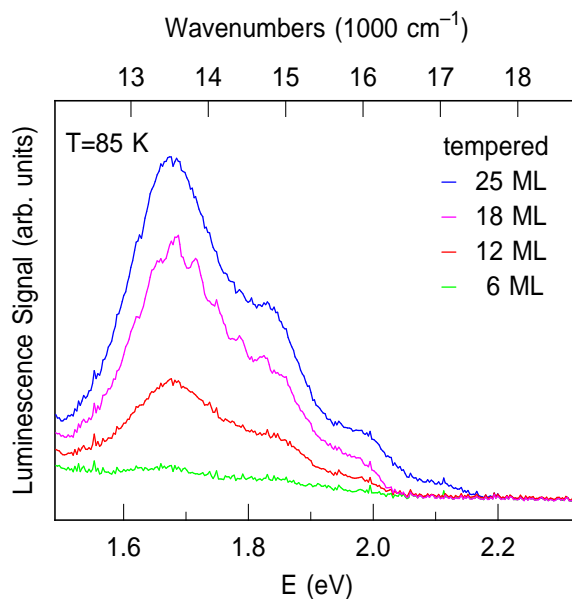
In diesem Abschnitt soll auf die Schichtdickenabhängigkeit des PL-Signals eingegangen werden. Dabei wurden sowohl PTCDA-Schichten untersucht, die bei  $T_s = 270$  K gewachsen wurden, als auch die bei 400 K getemperten. In Abbildung 5.3 sind PL-Spektren für verschiedene PTCDA-Bedeckungen dargestellt, die alle bei 270 K gewachsen wurden. Die PL-Messungen wurden dabei für Proben Temperaturen von 300 K und 85 K durchgeführt. Für Proben Temperaturen von 300 K (Abbildung 5.3a) ist die PL-Intensität für kleine PTCDA-Bedeckungen sehr gering. Erst ab einer Schichtdicke



**Abb. 5.3:** PL-Spektren in Abhängigkeit von der PTCDA-Schichtdicke, gemessen für Proben temperaturen von a) 300 K und b) 85 K. Die PL-Spektren für kleinere Bedeckungen sind um den jeweils angegeben Faktor vergrößert dargestellt.

von 18 ML erkennt man ein signifikantes PL-Signal. Auffällig ist allerdings die Tatsache, dass für PTCDA-Bedeckungen kleiner 100 ML der Zustand  $Y'$  den dominanten Peak im Spektrum darstellt. Erst für eine PTCDA-Bedeckung von 100 ML wächst der Bereich unterhalb von 2 eV stärker an und liefert dort den größten Beitrag zum PL-Signal. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man für die bei einer Proben temperature von 85 K gemessenen PL-Spektren (Abbildung 5.3b). Dort ist die relative PL-Intensität im Vergleich zu den Messungen bei Raum temperature deutlich größer, aber auch hier liefert der Zustand  $Y'$  für kleinere PTCDA-Bedeckungen den größten Beitrag. Allerdings beobachtet man einen schnelleren Anstieg der anderen Beiträge, so dass für 100 ML PTCDA das Spektrum von Zustand  $E$  bei 1.72 eV dominiert wird. Für die dünneren PTCDA-Schichten, die bei  $T_s = 270$  K gewachsen wurden, liefert also der Zustand  $Y'$ , der einem *self-trapped*-Exziton zugeordnet wird, den größten Beitrag im PL-Spektrum. Erst für Schichtdicken  $> 33$  ML wird er von den Beiträgen des exzimerähnlichen Zustands  $E$  und der Frenkel-Exzitonen  $Y$ ,  $Y_1$  abgelöst.

Bei der Untersuchung der Schichtdicken-Abhängigkeit der getemperten PTCDA-Filme ergibt sich ein anderes Bild (Abbildung 5.4). Dort sind PL-Spektren für verschiedene PTCDA-Bedeckungen dargestellt, wobei die Schichten vorher für ca. 45 Minuten bei 400 K getempert wurden. Durch das Tempern verschwindet der Zustand  $Y'$  nahezu komplett und nur noch die Beiträge der anderen Zustände sind sichtbar. Ein weiterer Unterschied ist die Form der Spektren als Funktion der Schichtdicke. Während man für die Spektren in Abb. 5.3, also für die ungetemperte Probe, eine starke Abhängigkeit der relativen Intensitäten der einzelnen Zustände beobachtet,

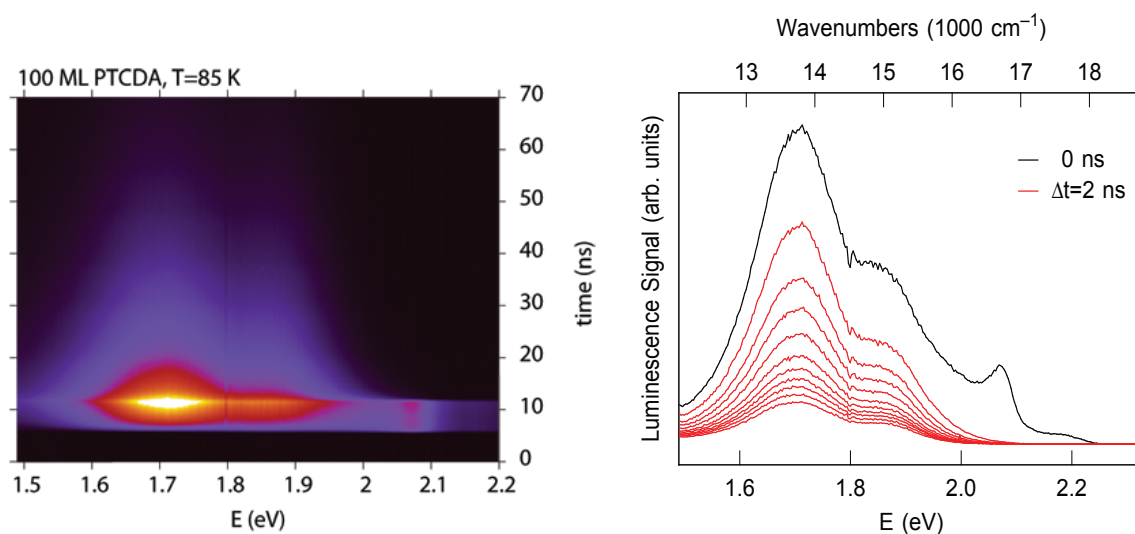


**Abb. 5.4:** PL-Spektren in Abhängigkeit von der PTCDA-Schichtdicke, gemessen für Proben-temperaturen von 85 K. Die Proben wurden dabei jeweils für ca. 45 Minuten bei 400 K getempert.

ändert sich die Form der PL-Spektren für die getemperte Probe nicht. Lediglich eine Zunahme der PL-Intensität ist zu beobachten.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in einer Änderung des Wachstumsverhaltens für größere PTCDA-Schichten liegen, wenn die Wachstumstemperatur 270 K beträgt. Der Zustand  $Y'$  entsteht durch Gitterverzerrungen zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase in den PTCDA-Schichten. Falls sich für größere PTCDA-Bedeckungen nun das normalerweise 2-phasige Wachstum mehr zu einem reinen Wachstum in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase verschiebt, würde man auch eine Änderung in der PL-Intensitätsverteilung erwarten. Die Intensität des Zustands  $Y'$  sollte relativ zu den Zuständen  $E$ ,  $Y$  und  $Y_1$ , die der reinen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase entsprechen, abnehmen. Dieses Verhalten beobachtet man auch in den PL-Spektren in Abbildung 5.3.

Für PTCDA-Bedeckungen von 100 ML besitzt das PL-Spektrum für eine Proben-temperatur von 85 K nahezu die identische Form, wie die Spektren der getemperten Probe. Einziger Unterschied ist die Intensität des Zustands  $Y'$ . Dies legt die Vermutung nahe, dass für Wachstumstemperaturen um 270 K die PTCDA-Schichten zunächst 2-phasig aufwachsen, wodurch der Peak  $Y'$  die PL-Spektren dominiert. Für größere Bedeckungen kommt es aber zu einer Verschiebung im Wachstumsverhalten, das mehr und mehr der reinen  $\alpha$ -Phase entspricht. Dadurch ähneln sich die Spektren für die getemperte Probe und die Spektren der ungetemperten Probe für größere PTCDA-Bedeckungen mehr und mehr.



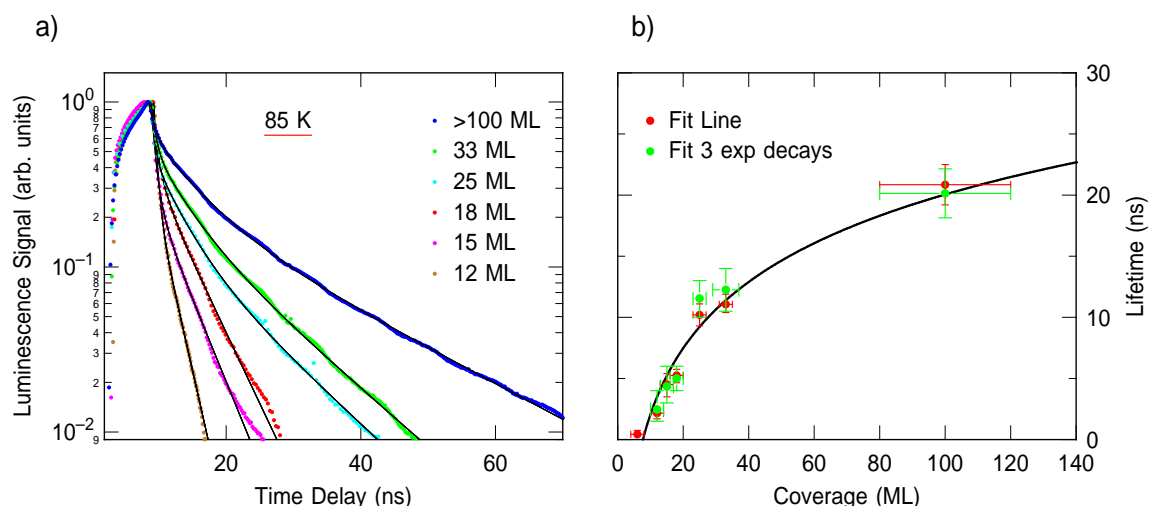
**Abb. 5.5: Links:** Zeitabhängige PL-Messung für 100 ML PTCDA/Ag(111) gemessen bei 85 K. Man erkennt die unterschiedlich lange Lebensdauer der einzelnen exzitonischen Zustände.

**Rechts:** Schnitte aus den PL-Spektren aus der Messung links für Verzögerungszeit  $t = 0$  ns, sowie im Abstand von  $\Delta t = 2$  ns. Der Zustand  $Y'$  bei 2.08 eV zerfällt sehr schnell, während die anderen Zustände eine deutlich längere Lebensdauer zeigen.

### 5.1.3 Zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen

In Abbildung 5.5 sind zeitabhängige PL-Messungen für eine PTCDA-Bedeckung von 100 ML dargestellt, die bei 85 K aufgenommen wurden. Im linken Bild erkennt man deutlich eine lange Lebensdauer für die Zustände, die zwischen 1.6 und 2.0 eV liegen. Der Zustand  $Y'$  bei 2.08 eV zeigt dagegen eine sehr kurze Lebensdauer, die an der Grenze des Auflösungsvermögens des Spektrometers liegt. Dies wird im rechten Bild in Abbildung 5.5 noch deutlicher. Dort sind Schnitte aus der zeitabhängigen PL-Messung für eine Verzögerungszeit von  $t = 0$  ns sowie im Abstand von  $\Delta t = 2$  ns abgebildet. Für das maximale PL-Signal bei 0 ns Verzögerungszeit sind alle Zustände sichtbar, aber schon für eine Verzögerung von 2 ns verschwindet der Zustand  $Y'$  komplett, während man für die anderen Beiträge eine lange Lebensdauer beobachten kann. Man kann also unterschiedlich schnelle Zerfallsraten in den zeitabhängigen PL-Messungen beobachten. Da die Lebensdauer für das *self-trapped*-Exziton  $Y'$  am Rande des Auflösungsvermögens des Spektrometers liegt, kann sie nur mit  $\tau_{Y'} < 1$  ns abgeschätzt werden. Diese kurze Lebensdauer zeigt, dass die durch die Gitterverzerrungen zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase entstandenen Exzitonen einen sehr effektiven Zerfallskanal für die angeregten Elektronen darstellen.

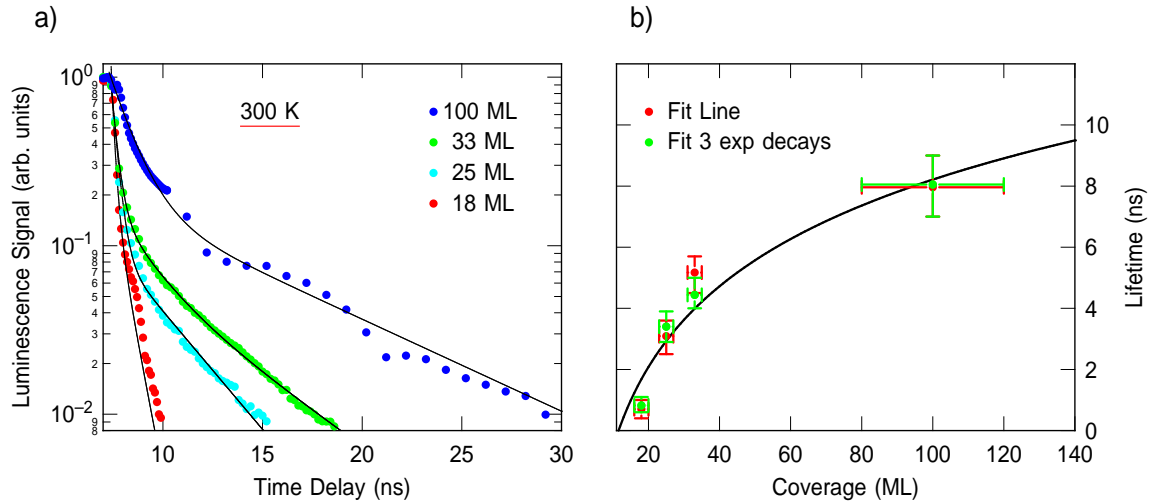
Die PL-Lebensdauer wurde nun als Funktion der PTCDA-Bedeckung, sowie für unterschiedliche Proben Temperaturen, untersucht. Dafür wurde jeweils über den Bereich im PL-Spektrum zwischen 1.6 und 2.0 eV integriert. In Abbildung 5.6 sind die



**Abb. 5.6:** a) Zeitabhängige PL-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen gemessen bei 85 K. Die durchgezogene Linie entspricht einem dreifach exponentiellen Fit der Datenpunkte. b) Auswertung der zeitabhängigen PL-Messungen. Dargestellt ist die jeweils längste Lebensdauer als Funktion der PTCDA-Bedeckung. Die Daten wurden sowohl über einen dreifach exponentiellen Zerfall gefittet (grüne Datenpunkte), als auch über einen Geradenfit der langlebigsten Komponente in logarithmischer Darstellung (rote Datenpunkte).

Auswertungen der zeitabhängigen Messungen für verschiedene PTCDA-Bedeckungen bei 85 K abgebildet. In Abbildung 5.6a sind die integrierten PL-Spektren als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Lebensdauer mit steigender PTCDA-Bedeckung stark anwächst. Die Lebensdauer für die verschiedenen PTCDA-Bedeckungen wurde nun auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt. Zum einen wurde die jeweils langlebigste Komponente in logarithmischer Darstellung mit einer Gerade gefittet und so die Lebensdauer extrahiert. Die zweite Herangehensweise war ein Fit der Daten mit Hilfe eines dreifach exponentiellen Zerfalls. Die dadurch gewonnenen Fitkurven sind als durchgezogene Linie eingezeichnet und können die zeitliche Entwicklung des PL-Signals sehr gut beschreiben. Die Auswertung der Lebensdauern ist in Abbildung 5.6b abgebildet. Dort ist die jeweils längste Lebensdauer als Funktion der PTCDA-Bedeckung dargestellt, einmal gewonnen aus dem linearen Fit in logarithmischer Darstellung (rot) und über den dreifach exponentiellen Fit (grün). Man sieht, dass die beiden Fitarten nahezu identische Ergebnisse liefern. Für eine PTCDA-Bedeckung von 12 ML zeigt sich eine kurze PL-Lebensdauer von  $\tau_s = 2$  ns, die aber mit zunehmender Schichtdicke auf bis zu  $\tau_s = 20$  ns für 100 ML ansteigt. Man erkennt, dass die PL-Lebensdauer nicht linear mit der PTCDA-Schichtdicke zunimmt, sondern für große PTCDA-Bedeckungen zu sättigen scheint.

Wie schon in Abschnitt 5.1.1 besprochen, beobachtet man für die PL-Spektren eine große Abhängigkeit von der Proben temperatur. Diesen Effekt beobachtet man auch in den zeitabhängigen PL-Messungen. In Abbildung 5.7 sind zeitabhängige PL-

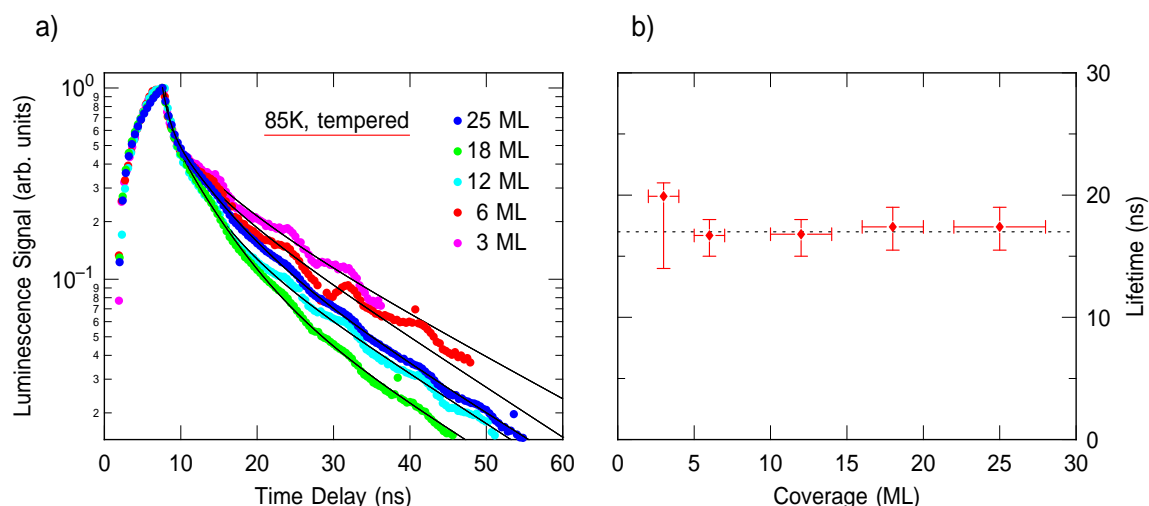


**Abb. 5.7:** a) Zeitabhängige PL-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen gemessen bei 300 K. Die durchgezogene Linie entspricht einem dreifach exponentiellen Fit der Datenpunkte. b) Auswertung der zeitabhängigen PL-Messungen. Dargestellt ist die jeweils längste Lebensdauer als Funktion der PTCDA-Bedeckung. Die Daten wurden sowohl über einen dreifach exponentiellen Zerfall gefittet (grüne Datenpunkte), als auch über einen Geradenfit der langlebigsten Komponente in logarithmischer Darstellung (rote Datenpunkte).

Messungen bei 300 K dargestellt, die ebenfalls für verschiedene PTCDA-Bedeckungen aufgenommen wurden. Da das PL-Signal bei 300 K im Vergleich zur gekühlten Probe deutlich schwächer ist, konnten die zeitabhängigen PL-Messungen erst ab einer Schichtdicke von 18 ML durchgeführt werden. Man erkennt ein ähnliches Verhalten der Lebensdauer wie schon für die PL-Messungen bei 85 K. Für kleinere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man eine sehr kurze Lebensdauer, die dann mit der PTCDA-Schichtdicke ansteigt und für große Bedeckungen zu sättigen scheint. Allerdings sind die Lebensdauern im Vergleich zur gekühlten Probe deutlich kürzer. Für 18 ML hat die langlebigste Komponente eine Lebensdauer von 1 ns, für 100 ML steigt die Lebensdauer auf  $\tau_s = 8$  ns an.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten PL-Messungen sind in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Messungen von Kobitski *et al.* bei Raumtemperatur und mit Helium gekühlter Probe [120–122]. Allerdings unterscheidet sich die maximale Lebensdauer der gekühlten Probe leicht. Dies kann aber durch die unterschiedliche Wachstumstemperatur erklärt werden sowie über die Tatsache, dass in den hier vorgestellten Experimenten die Probe nur bis 85 K abgekühlt werden konnte.

Zusätzlich zu den zeitabhängigen Messungen bei Raumtemperatur und bei 85 K wurde auch die Zeitabhängigkeit der getemperten Probe untersucht. Die Ergebnisse der Messungen bei 85 K sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Für die getemperten Proben erhält man auch für kleine PTCDA-Bedeckungen genügend PL-Intensität, um die zeitabhängigen PL-Messungen durchzuführen. Vergleicht man allerdings die

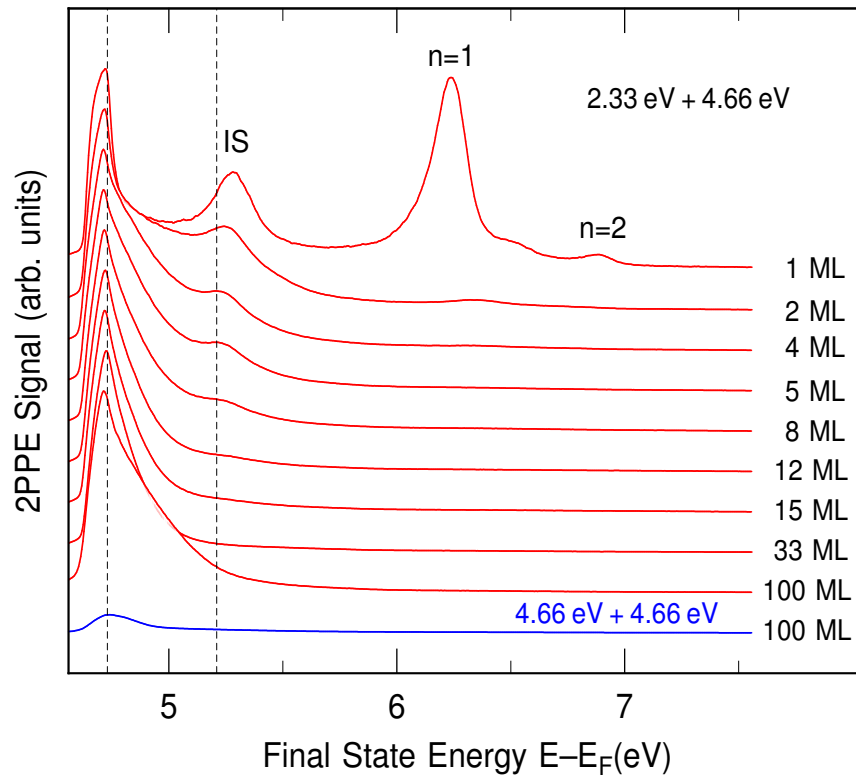


**Abb. 5.8:** a) Zeitabhängige PL-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen gemessen bei 85 K für getemperte PTCDA-Schichten. Die durchgezogene Linie entspricht einem dreifach exponentiellen Fit der Datenpunkte. b) Auswertung der zeitabhängigen PL-Messungen. Dargestellt ist die jeweils längste Lebensdauer als Funktion der PTCDA-Bedeckung.

Abhängigkeit der PL-Lebensdauer als Funktion der PTCDA-Schichtdicke, so zeigen die getemperten Proben ein komplett anderes Verhalten als die ungetemperten Proben. Wie in Abbildung 5.8b zu sehen ist, bleibt die PL-Lebensdauer nahezu konstant bei  $\sim 17.5$  ns für alle Schichtdicken. Eine Schichtdickenabhängigkeit ist kaum auszumachen.

Das unterschiedliche Verhalten für die zeitabhängigen Messungen der ungetemperten und der getemperten Proben kann ebenfalls über die unterschiedliche Morphologie der PTCDA-Schichten erklärt werden. Für die ungetemperte Probe erhält man für kleinere Bedeckungen und Wachstumstemperaturen von 270 K verschiedene Domänen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, die mit Gitterverzerrungen und einer großen Anzahl an Defektstellen einhergehen. Dies resultiert in einem starken PL-Signal von Zustand  $Y'$  und einer damit verbundenen kürzeren PL-Lebensdauer. Mit zunehmender Schichtdicke vergrößern sich die kristallinen Domänen, wodurch es zu einem Anstieg des PL-Signals sowie der PL-Lebensdauer kommt. Durch das Tempern der Probe bei 400 K reißen die ansonsten geschlossenen, glatten PTCDA-Schichten oberhalb der zweiten Monolage auf und es entstehen Bereiche auf der Oberfläche mit hohem Inselwachstum. Diese Inseln entsprechen der reinen  $\alpha$ -Phase des PTCDA-Festkörpers und bestehen dadurch aus großen kristallinen Domänen. Selbst für eine kleine PTCDA-Anfangsbedeckung von nur drei Monolagen entstehen durch das Tempern kleine Bereiche mit großen Inseln, die ein messbares PL-Signal liefern. Für größere Anfangsbedeckungen steigt nun nur die Inseldichte, und damit verbunden auch die PL-Intensität, aber nicht die beobachtete PL-Lebensdauer.

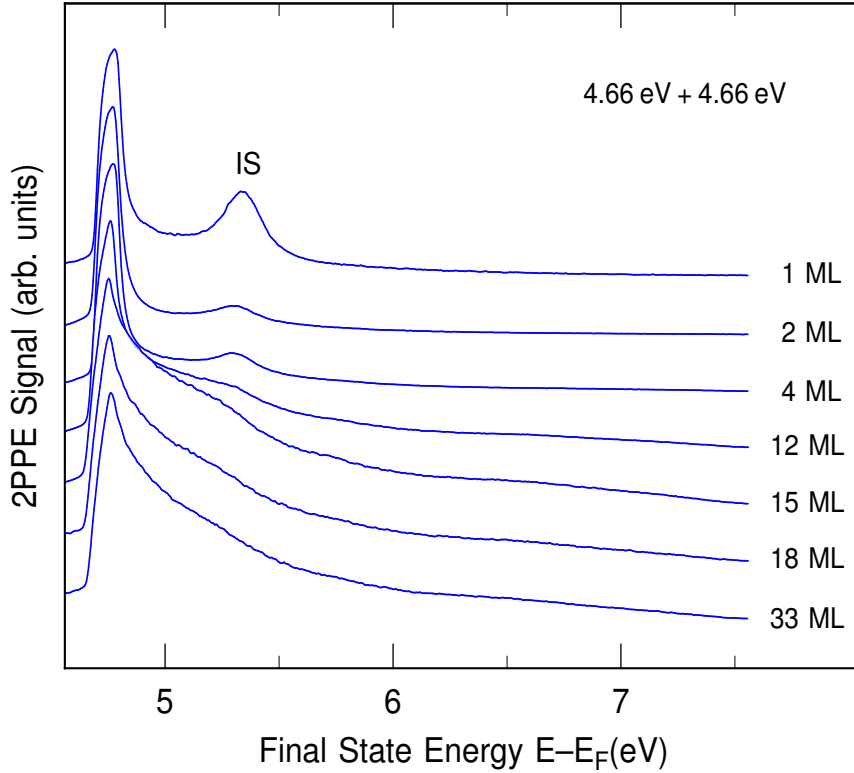




**Abb. 5.9:** 2PPE-Spektren in Abhängigkeit der PTCDA-Schichtdicke, aufgenommen an der ZAPES-Apparatur im *Low Angular Dispersion*-Modus. Die Anregung erfolgte mit Laserpulsen der Energie  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV zusammen mit der frequenzverdoppelten Komponente mit der Energie  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV. Alle Spektren sind dabei auf die Vakuumkante normiert. Für eine Bedeckung von einer Monolage PTCDA sind der Grenzflächenzustand IS sowie die ersten beiden Bildpotentialzustände  $n = 1, 2$  sichtbar. Mit zunehmender PTCDA-Bedeckung nimmt die Intensität dieser Zustände stark ab. Gleichzeitig erkennt man eine Zunahme des 2PPE-Signals im Bereich oberhalb der Vakuumkante, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien. Zum Vergleich ist das 2PPE-Spektrum angeregt nur mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  unten eingezeichnet (blau).

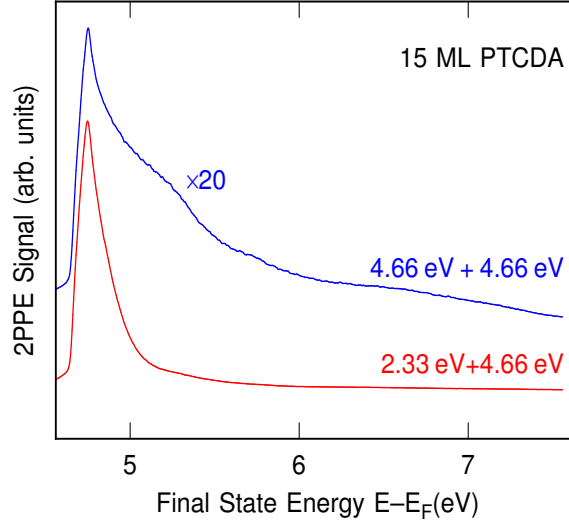
## 5.2 Schichtdickenabhängigkeit der 2PPE-Messungen

Im diesem Abschnitt soll das Verhalten des 2PPE-Signals als Funktion der PTCDA-Schichtdicke untersucht werden. Alle hier gezeigten 2PPE-Messungen wurden mit der ZAPES-Apparatur und dem dazugehörigen Lasersystem durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3). In Abbildung 5.9 sind die 2PPE-Spektren für verschiedene PTCDA-Bedeckungen dargestellt, die für zeitlich überlappende Laserpulse der Energie  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV und  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV aufgenommen wurden. Die Photonenenergie  $\hbar\omega_1$  ist damit identisch mit der Photonenenergie, die für die PL-Messungen verwendet wurde und bei der eine intramolekulare Anregung erreicht wurde. Die Präparation aller



**Abb. 5.10:** 2PPE-Spektren in Abhängigkeit der PTCDA-Schichtdicke angeregt ausschließlich mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$ . Alle Spektren sind auf die Vakuumkante normiert. Für die erste Monolage ist der Grenzflächenzustand IS sichtbar, dessen Intensität mit zunehmender PTCDA-Bedeckung abnimmt. Gleichzeitig erkennt man mit zunehmender Schichtdicke einen Anstieg eines strukturierten 2PPE-Signals oberhalb der Vakuumkante.

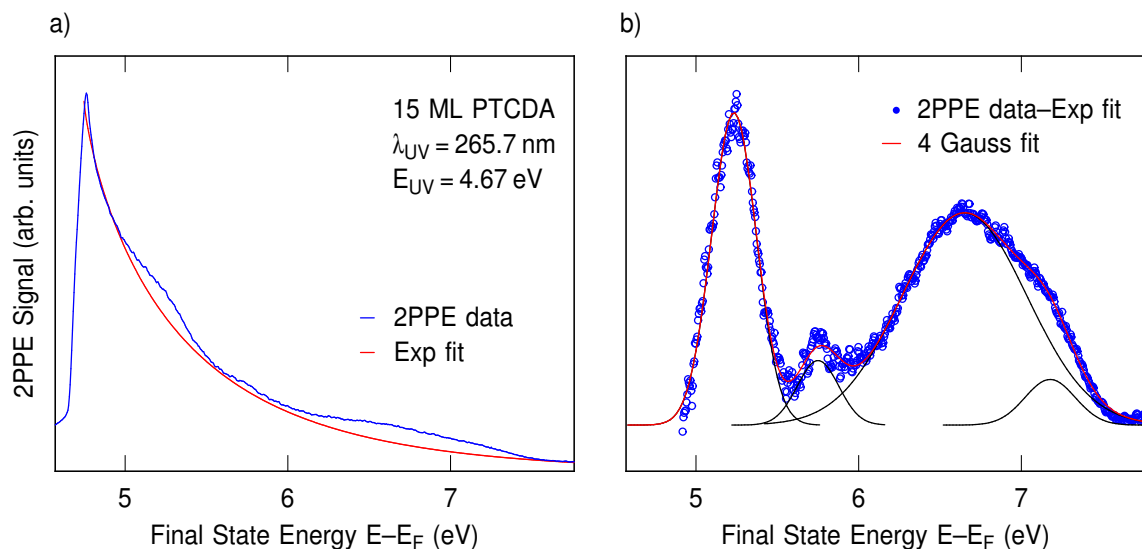
PTCDA-Schichten fand bei einer Probentemperatur von  $T_s = 270$  K statt. Die Messungen wurden mit dem 2D-Analysator im *Low Angular Dispersion*-Modus bei einer Passenergie von 30 eV durchgeführt. Alle Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf die Vakuumkante normiert. Für eine PTCDA-Bedeckung von einer Monolage sind der Grenzflächenzustand IS und die ersten beiden Bildpotentialzustände  $n = 1, 2$  deutlich sichtbar. Erhöht man die Schichtdicke bricht die Intensität der Bildpotentialzustände sehr schnell ein und auch die Intensität des Grenzflächenzustands nimmt stark ab, so dass er für Schichtdicken  $> 10$  ML kaum noch sichtbar ist. Dieses Verhalten wurde schon in Abschnitt 4.2 diskutiert. Zusätzlich zu der Intensitätsabnahme des Grenzflächenzustands und der Bildpotentialzustände erkennt man eine Zunahme des 2PPE-Signals im Bereich oberhalb der Vakuumkante, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien. Vergleicht man für eine Bedeckung von 100 ML die 2PPE-Spektren angeregt mit beiden Laserpulsen ( $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ ) mit dem 2PPE-Spektrum angeregt mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  (blaues Spektrum in Abbildung 5.9), so sieht man, dass die 2PPE-Intensität oberhalb der Vakuumkante klar mit der Anregung durch den Laserpuls der Energie  $\hbar\omega_1$  zusammenhängt.



**Abb. 5.11:** 2PPE-Spektren für eine PTCDA-Bedeckung von 15 ML. Die Anregung mit 4.66 eV+4.66 eV ist blau dargestellt, die Anregung mit 2.33 eV+4.66 eV ist rot dargestellt. Man erkennt, dass das mit 4.66 eV+4.66 eV angeregte Spektrum deutlich mehr Struktur aufweist.

Die Abhängigkeit des 2PPE-Signals von der PTCDA-Bedeckung wurde zusätzlich für eine Anregung allein mit UV-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 zu sehen. Hier sind ebenfalls alle Spektren auf die Vakuumkante normiert. Für die erste Monolage ist der Grenzflächenzustand IS deutlich sichtbar und die Vakuumkante sehr scharf. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität des Grenzflächenzustands erneut stark ab, während man oberhalb der Vakuumkante einen breiten Anstieg im 2PPE-Signal beobachtet. Im Gegensatz zu der in Abbildung 5.9 gezeigten Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen beobachtet man aber ab einer Schichtdicke von  $\sim 12$  ML einen deutlich strukturierten Untergrund. Dieser Untergrund erstreckt sich zusätzlich bis ca. 2.5 eV oberhalb der Vakuumkante, während bei der Anregung mit UV+Grün die Hauptintensität knapp oberhalb der Vakuumkante zu finden ist. In Abbildung 5.11 wird dieser Unterschied nochmals verdeutlicht. Dort sind 2PPE-Spektren für eine PTCDA-Bedeckung von 15 ML gezeigt, einmal für die Anregung mit  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  (rotes Spektrum), als auch für die Anregung mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  (blaues Spektrum). Im Spektrum nach Anregung mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  erkennt man deutliche Strukturen, die in dem Spektrum nach Anregung mit  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  nicht auszumachen sind.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass durch die Zunahme der PTCDA-Schichtdicke sowohl der Grenzflächenzustand als auch die Bildpotentialzustände stark abgeschwächt werden und verschwinden. Zusätzlich beobachtet man eine Intensitätszunahme im 2PPE-Signal oberhalb der Vakuumkante, die mit der Anregung der PTCDA-Moleküle zusammenhängt. Für eine Anregung mit  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  ist diese im Bereich von 0.5 eV oberhalb der Vakuumkante lokalisiert, während für eine Anregung



**Abb. 5.12:** a) 2PPE-Spektrum angeregt mit UV-Pulsen der Energie 4.67 eV+4.67 eV für 15 ML PTCDA. Die rote Kurve entspricht einem Untergrunds-Fit mittels einer gestreckten Exponentialfunktion. b) Die Datenpunkte entsprechen dem 2PPE-Spektrum nach Abzug des exponentiellen Untergrunds. Ein Fit der Datenpunkte mit Hilfe von vier Gaußpeaks liefert eine sehr gute Übereinstimmung (rote Linie). Die für den Fit verwendeten einzelnen Gaußpeaks sind schwarz eingezeichnet.

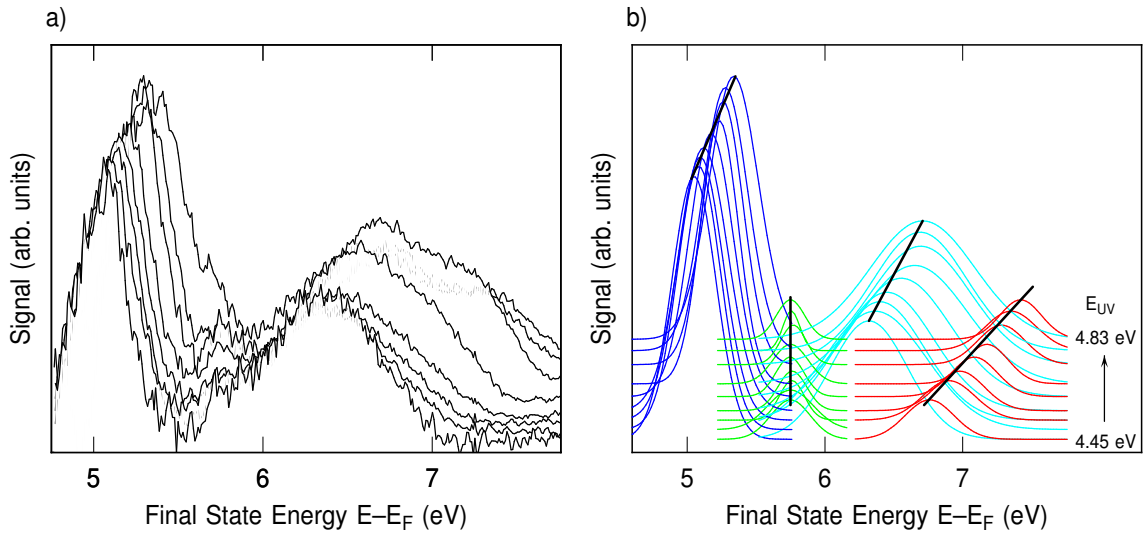
mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$  ein deutlich strukturierteres 2PPE-Signal bis ca. 2.5 eV oberhalb der Vakuumkante zu beobachten ist. Dieses mit zunehmender PTCDA-Bedeckung ansteigende 2PPE-Signal wird im anschließenden Abschnitt mit Hilfe von Messungen in Abhängigkeit der Photonenenergie genauer charakterisiert werden.

## 5.3 Charakterisierung der 2PPE-Spektren

Das Ziel dieses Abschnitts ist es die in Abschnitt 5.2 vorgestellten 2PPE-Spektren zu untersuchen und zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wird die Photonenenergie variiert und die Verschiebung der Zustände in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ausgewertet. Dabei soll im ersten Teil auf die 2PPE-Spektren eingegangen werden die nur mit UV+UV-Pulsen angeregt wurden. Der zweite Teil widmet sich dann den 2PPE-Spektren, die mit beiden Laserpulsen gleichzeitig angeregt wurden. Die Ergebnisse werden abschließend in einem Energieschema zusammengefasst und mit UPS- und IPS- Messungen verglichen.

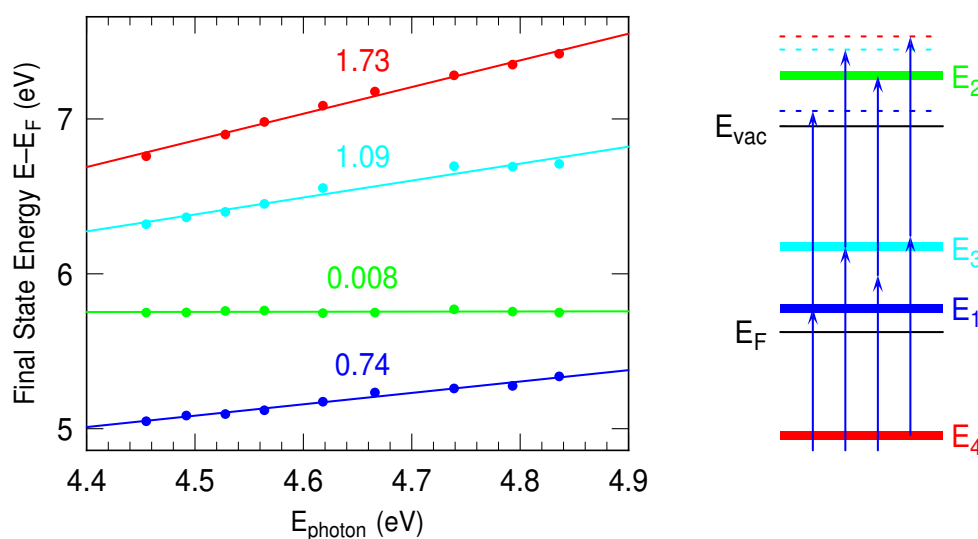
### 5.3.1 Anregung mit UV+UV-Pulsen

Um die mit UV+UV-Pulsen angeregten 2PPE-Spektren analysieren zu können, wurde zunächst versucht eine Funktion zu finden, die den Untergrund möglichst gut beschrei-



**Abb. 5.13:** a) 2PPE-Spektren angeregt mit UV+UV-Pulsen unterschiedlicher Photonenenergie nach Abzug des Untergrunds mittels einer gestreckten Exponentialfunktion. b) Darstellung der vier Gaußpeaks die verwendet wurden, um die 2PPE-Spektren nach Untergrundsabzug zu fitten. Die einzelnen Gaußpeaks sind jeweils auf die Amplitude des Peaks mit der kleinsten Anregungsenergie normiert. Die durchgezogenen Hilfslinien veranschaulichen die Verschiebung der einzelnen Peaks.

ben kann. In Abbildung 5.12a ist ein 2PPE-Spektrum für ein Bedeckung von 15 ML gezeigt, das mit UV-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_2 = 4.67$  eV angeregt wurde (blau). Der Untergrund wurde mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunktion der Form  $A \cdot e^{(t/\tau)^\beta}$  beschrieben (rot). Der Untergrund ist dabei möglichst eng an das gemessene Spektrum angepasst. Auf den daraus resultierenden möglichen Fehler wird am Ende des Abschnitts noch ausführlicher eingegangen. Zieht man den so gewonnenen Untergrund vom 2PPE-Spektrum ab, erhält man die in Abbildung 5.12b gezeigte Datenkurve. Man erkennt, dass durch den Untergrundsabzug mehrere Peaks sichtbar werden. Unter Verwendung von vier Gaußpeaks mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten und Amplituden lassen sich die experimentellen Daten sehr gut reproduzieren. Details zum Fit sind im Anhang A.3 zu finden. Um diese vier Zustände identifizieren zu können, wurde die Photonenenergie der anregenden UV-Pulse variiert und die Verschiebung der Zustände ausgewertet. Dasselbe Verfahren wurde bereits in Abschnitt 4.2 angewandt, um den Grenzflächenzustand als unbesetzten Zustand zu identifizieren. Besetzte Molekülzustände sollten mit der zweifachen Photonenenergie verschieben und unbesetzte Zustände mit der einfachen Photonenenergie. Eine detaillierte Auswertung der 2PPE-Spektren angeregt mit UV+UV-Pulsen in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist im Anhang A.3 zu finden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 zusammengefasst. In Abb. 5.13a sind die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt, nachdem jeweils ein Untergrund mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunk-



**Abb. 5.14:** Verschiebung der unterschiedlichen Zustände in Abhängigkeit von der Photonenenergie, nach Anregung mit UV+UV-Pulsen. Der erste (blau) und der dritte Zustand (cyan) schieben nahezu mit der einfachen Photonenenergie und entsprechen dadurch unbesetzten Zuständen. Der vierte Zustand (rot) verschiebt mit der zweifachen Photonenenergie und stellt dadurch einen besetzten Zustand dar. Der dritte Zustand (grün) verschiebt nicht und entspricht einem Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus. Rechts ist das daraus resultierende Anregungsschema dargestellt.

tion abgezogen wurde. Dabei sind die einzelnen Spektren jeweils auf den größten Peak normiert. Man erkennt, dass die einzelnen Zustände im 2PPE-Spektrum unterschiedlich stark mit der Photonenenergie verschieben. Die 2PPE-Spektren wurden nun, nach Abzug des exponentiellen Untergrunds, mit Hilfe von vier Gaußpeaks gefittet. Alle Parameter, also Amplitude, Halbwertsbreite und Position, sind dabei frei. Die Ergebnisse der Fits sind in Abbildung 5.13b zu sehen. Die vier abgebildeten einzelnen Gaußpeaks entsprechen den Parametern die für den Fit der 2PPE-Spektren für die unterschiedlichen Anregungsenergien verwendet wurden. Dabei sind die Gaußpeaks jeweils auf den Peak mit der kleinsten Anregungsenergie normiert, damit die Verschiebung in Abhängigkeit der Photonenenergie besser sichtbar wird. Die durchgezogenen Geraden sollen als Hilfslinien dienen, um die Verschiebung der einzelnen Peaks zu verdeutlichen. Man erkennt sofort, dass die einzelnen Peaks unterschiedlich stark mit der Photonenenergie verschieben. Der erste und der dritte Peak (blau und cyan) scheinen ungefähr gleich stark zu schieben, während der vierte Peak (rot) stärker zu verschieben scheint. Der zweite Peak (grün) verschiebt dagegen nicht mit zunehmender Photonenenergie.

Trägt man die gefitteten Peakpositionen als Funktion der Photonenenergie auf und fittet die Steigung der Datenpunkte linear, erhält man die in Abbildung 5.14 gezeigte Abhängigkeit für die einzelnen Zustände. Der erste (blau) und dritte Zustand (cyan)

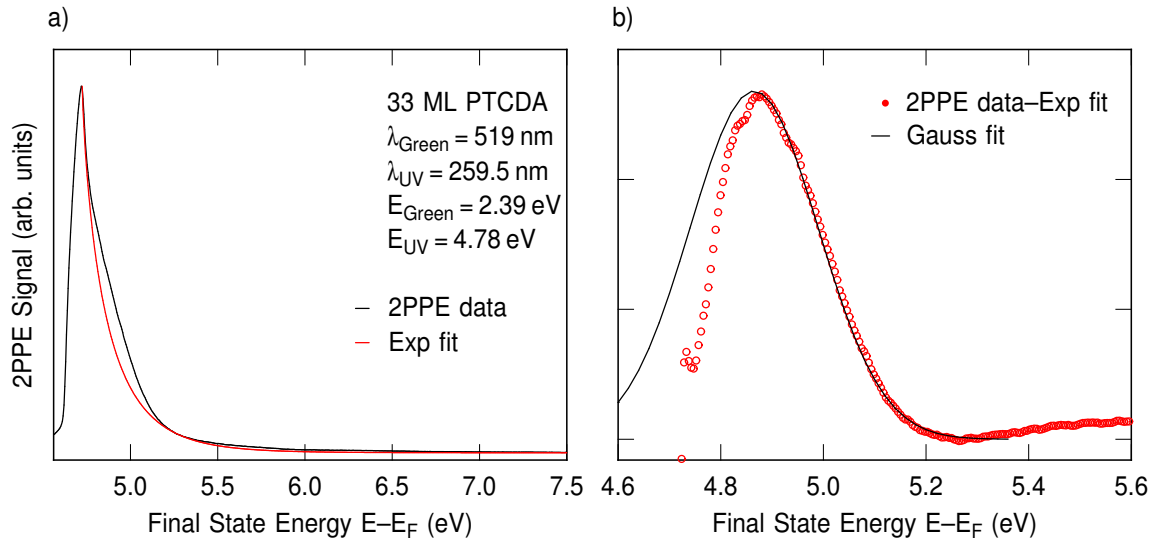
verschieben mit dem 0.74- bzw. 1.09-fachen der Photonenenergie und stellen dadurch unbesetzte Zustände dar. Der vierte Zustand (rot) verschiebt mit dem 1.73-fachen der Photonenenergie und entspricht damit einem besetzten Zustand. Der zweite Zustand (grün) schiebt nicht mit der Photonenenergie. Dies ist charakteristisch für einen Endzustand, der oberhalb des Vakuumniveaus liegt. Das sich aus der Verschiebung mit der Photonenenergie ergebende Anregungsschema ist in Abbildung 5.14 rechts skizziert.

Durch die Variation der Photonenenergie kann man nach Abzug eines geeigneten Untergrunds verschiedene Zustände identifizieren. Diese Zustände bilden sich erst durch die Adsorption von mehreren Lagen PTCDA aus und entsprechen Anregungen in den Molekülen. Unter Berücksichtigung der Photonenenergie besteht die Möglichkeit die energetische Lage der einzelnen Zustände zu bestimmen. Für den ersten unbesetzten Zustand ergibt sich damit eine energetische Lage von  $E_1 = 0.55 \pm 0.1$  eV oberhalb des Fermi-niveaus. Die Lage des Endzustands ist bei  $E_2 = 5.75 \pm 0.1$  eV. Für den zweiten unbesetzten Zustand erhält man  $E_3 = 1.9 \pm 0.3$  eV. Der besetzte Zustand liegt bei  $E_4 = -2.2 \pm 0.1$  eV. Die genaue Zuordnung und Diskussion der einzelnen Zustände wird in Abschnitt 5.3.3 vorgestellt.

Abschließend ist aber noch zu erwähnen, dass die Wahl des von den 2PPE-Spektren abgezogenen Untergrunds sowohl die energetische Lage, als auch die energetische Breite der gefitteten Zustände beeinflusst. In dem oben diskutierten Fall wurde ein möglichst großer Untergrund von den Spektren abgezogen, indem die für den Untergrund verwendete Exponentialfunktion möglichst eng an die experimentellen Daten angepasst wurde. Durch diesen großen Untergrundsabzug können die einzelnen Zustände deutlich klarer herausgearbeitet werden. Wählt man allerdings einen weniger großen Untergrund, schieben die Zustände zu kleineren kinetischen Energien, die Struktur der Zustände wird deutlich schlechter und die Breite der für den Fit verwendeten Gaußpeaks vergrößert sich. Eine ausführlichere Fehlerabschätzung des Untergrundsabzugs ist in Anhang A.3 zu finden. Es stellt sich heraus, dass, entgegen der vermeintlichen Erwartung, der gewählte Untergrund im Bereich des steilen Anstiegs im 2PPE-Signal um  $\sim 5$  eV den kleinsten Einfluss zeigt. Peak 1 wird also am wenigsten durch die Untergrundwahl beeinflusst und verschiebt nur um  $\sim 10$  meV. Der relativ breite Peak 3 wird am stärksten beeinflusst und schiebt um  $\sim 300$  meV. Die Zuordnung der Zustände in besetzt, unbesetzt und Endzustand wird durch den Untergrund allerdings nicht beeinflusst. Selbst für einen sehr kleinen Untergrund zeigen alle Zustände dieselbe Abhängigkeit von der Photonenenergie, wie für den hier verwendeten großen Untergrund.

### 5.3.2 Anregung mit Grün+UV-Pulsen

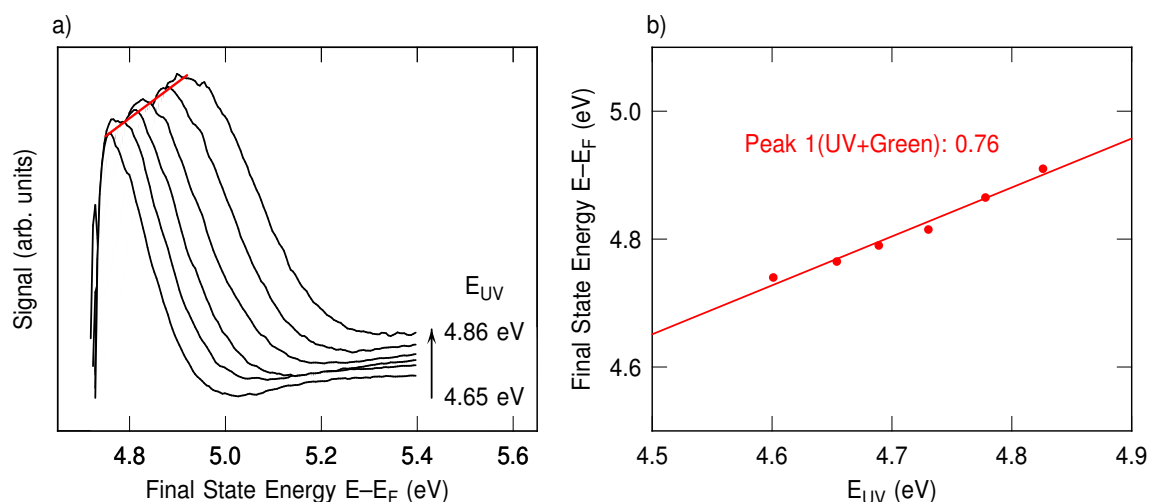
Wird die Anregung mit zeitlich überlappenden UV+Grün-Pulsen durchgeführt, erhält man für größere PTCDA-Bedeckungen, wie schon in Abbildung 5.11 gezeigt, keine



**Abb. 5.15:** a) 2PPE-Spektrum angeregt mit UV+Grün-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_2 = 4.78$  eV und  $\hbar\omega_1 = 2.39$  eV für 33 ML PTCDA. Die rote Kurve entspricht einem Untergrunds-Fit mittels einer gestreckten Exponentialfunktion. b) Die Datenpunkte entsprechen dem 2PPE-Spektrum nach Abzug des rechts eingezeichneten exponentiellen Untergrunds. Ein Fit der Datenpunkte mit Hilfe eines Gaußpeaks, der die rechte Flanke der Daten gut beschreiben kann, ist schwarz eingezeichnet.

sehr ausgeprägte Struktur in den 2PPE-Spektren. Trotzdem ergibt sich direkt oberhalb der Vakuumkante eine mit der PTCDA-Bedeckung ansteigende Intensität, die in Abhängigkeit der Photonenenergie verschiebt. In Abbildung 5.15 ist exemplarisch ein solches 2PPE-Spektrum für eine PTCDA-Bedeckung von 33 ML dargestellt. Subtrahiert man, wie schon für die Spektren nach UV+UV-Anregung, einen exponentiellen Untergrund, bleibt das in Abbildung 5.15b gezeigte Signal übrig. Man erkennt einen asymmetrischen Peak bei etwa 4.9 eV relativ zum Fermi-niveau, der von der Kante scheinbar abgeschnitten wird. Ein Gaußfit, der zumindest die rechte Peakflanke sehr gut beschreibt, ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Um diesen Zustand charakterisieren zu können, wurde für die mit UV+Grün-Pulsen angeregten Spektren nun ebenfalls die Photonenenergie variiert und die Verschiebung des Peaks ausgewertet. Eine detaillierte Auswertung der Messungen in Abhängigkeit der Photonenenergie ist im Anhang A.3 zu finden. Das daraus resultierende Ergebnis ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Dort sind in a) die 2PPE-Spektren nach Abzug des exponentiellen Untergrunds gezeigt. Es ist deutlich sichtbar, dass der Peak in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu höheren Energien verschiebt. In b) ist die Auswertung der Verschiebung dargestellt. Die roten Datenpunkte geben die Position des Peakmaximums als Funktion der UV-Energie an. Ein linearer Fit liefert eine Steigung mit dem 0.76-fachen der UV-Photonenenergie. Die Steigung ist damit nahezu identisch mit der des ersten Peaks in Abbildung 5.14. Der Zustand kann dadurch ebenfalls klar einem unbe-





**Abb. 5.16:** a) 2PPE-Spektren angeregt mit UV+Grün-Pulsen unterschiedlicher Photonenenergie nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds. Die rote Gerade dient zur Veranschaulichung der Verschiebung des Peaks. b) Auswertung der Verschiebung des Peakmaximums in Abhängigkeit von der UV-Photonenenergie. Der Peak verschiebt mit dem 0.76 fachen der UV-Photonenenergie (rot) und stellt damit einen unbesetzten Zustand dar.

setzten Zustand zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung der UV-Photonenenergie liegt dieser unbesetzte Zustand bei  $E = 0.11 \pm 0.1$  eV oberhalb des Fermiveneaus. Auch hier ist aber auf den Einfluss des abgezogenen Untergrunds hinzuweisen, der die energetische Lage und Breite des gefitteten Zustands beeinflusst.

### 5.3.3 Diskussion und Energieschema

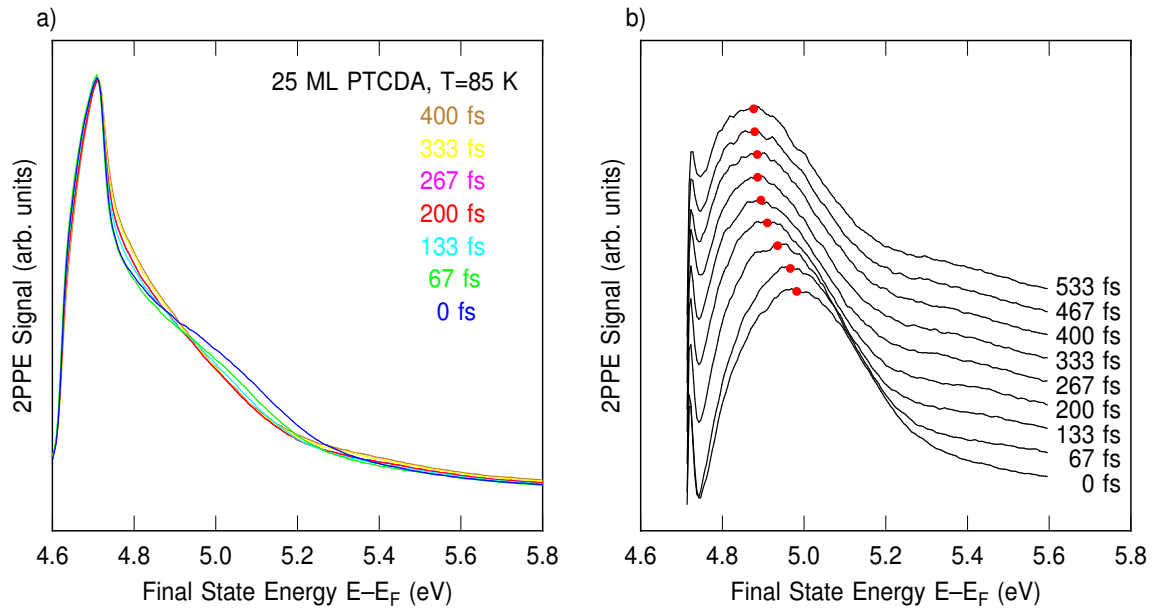
Nach Vorstellung der Auswertung der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie, sollen im Anschluss die Ergebnisse diskutiert und ein Energieschema für die besetzten und unbesetzten PTCDA-Molekülzustände auf dem Ag(111)-Substrat erarbeitet werden. Dieses Schema kann anschließend mit bereits bekannten Ergebnissen aus UPS/IPS-Messungen verglichen werden.

Nach Anregung mit UV+UV-Pulsen kann man vier Zustände in den 2PPE-Spektren identifizieren: einen besetzten, zwei unbesetzte und einen Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus. Der in den 2PPE-Messungen identifizierte Endzustand oberhalb der Vakuumenergie liegt bei  $E_{\text{final}} = 5.76 \pm 0.1$  eV. Dieser Wert ist mit Messungen von Komolov *et al.* vergleichbar [123]. Dort wurden mit Hilfe der *total current spectroscopy* (TCS) die unbesetzten elektronischen Zustände von Multilagen PTCDA auf GaAs(100) untersucht. In diesen Messungen findet man den ersten Endzustand bei 5.8 eV über dem Fermiveneau. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Messungen. Der besetzte Zustand repräsentiert das HOMO der Multilage, das damit bei  $E_{\text{HOMO}} = -2.2 \pm 0.1$  eV zu finden ist. Die beiden unbesetz-

ten Zustände im 2PPE-Spektrum entsprechen dem LUMO und dem LUMO+1 der PTCDA-Multilage. Das heißt das LUMO liegt bei  $E_{\text{LUMO}} = 0.55 \pm 0.1$  eV und das LUMO+1 bei  $E_{\text{LUMO}+1} = 1.9 \pm 0.3$  eV.

In den 2PPE-Messungen unter Verwendung von zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen konnte nur ein unbesetzter Zustand identifiziert werden, der sehr nahe am Fermi-niveau liegt. Hier liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich ebenfalls um das LUMO der Multilage handelt, welches aber im Vergleich zu dem mit UV+UV-Pulsen angeregten LUMO um  $\sim 0.4$  eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Dieser Energieunterschied kann über die unterschiedliche Anregung des LUMO verstanden werden. Im Falle der Anregung über UV+UV-Pulse kann sowohl das LUMO, als auch das LUMO+1 nicht resonant angeregt werden, da die Photonenenergie nicht passend gewählt ist. Die Besetzung der unbesetzten Zustände erfolgt also über Streuprozesse. Im Falle der Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen ist die Photonenenergie der grünen Laserpulse so gewählt, dass eine direkte resonante Anregung zwischen HOMO und LUMO möglich ist. Dies ist der einzig mögliche Anregungsprozess im PTCDA mit  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV, da alle anderen unbesetzten Molekülzustände energetisch zu weit entfernt liegen. Durch die direkte Anregung zwischen dem HOMO und LUMO kommt es zur Ausbildung eines Exzitons, wodurch das LUMO um die Exzitonen-Bindungsenergie energetisch abgesenkt wird. Die Exzitonen-Bindungsenergie kann dabei mit  $\Delta E_{\text{Exc}} \sim 0.4$  eV abgeschätzt werden. Die Unsicherheit ist aufgrund der energetischen Lage des LUMO nahe am Fermi-niveau allerdings relativ groß. Berechnet man den energetischen Abstand zwischen dem mit UV- und Grün-Pulsen angeregten LUMO und dem HOMO erhält man einen Energieabstand von  $\Delta E = 2.31 \pm 0.35$  eV, der sehr nahe an der optischen Bandlücke für PTCDA liegt, die zu  $E_{\text{opt}} = 2.2$  eV bestimmt wurde [124].

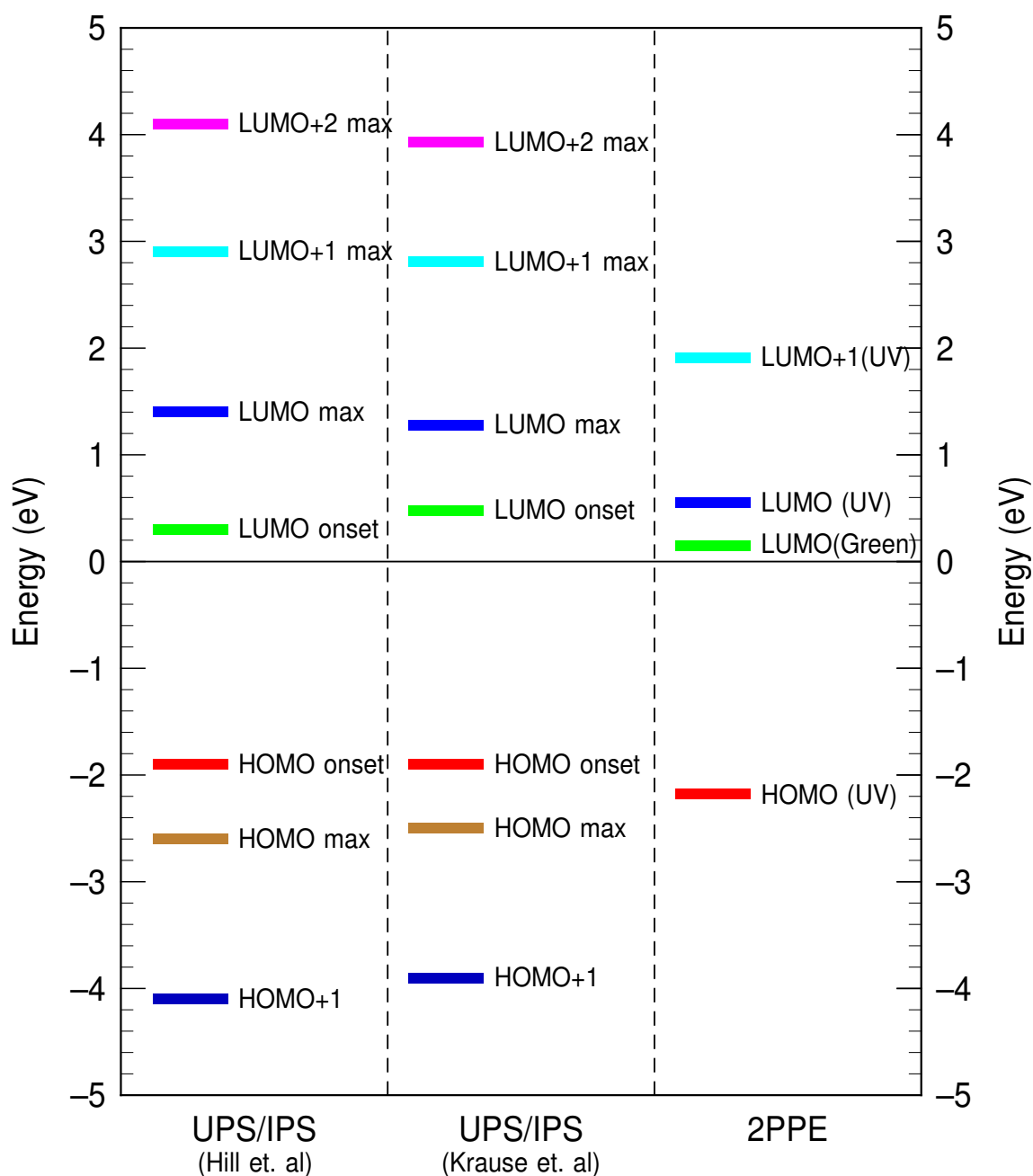
Ein interessanter Aspekt zeigt sich, wenn die zeitliche Entwicklung des LUMO nach Anregung mit  $\hbar\omega_1$  betrachtet wird. In Abbildung 5.17a sind 2PPE-Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen  $\hbar\omega_1$  und  $\hbar\omega_2$  dargestellt bei einer PTCDA-Bedeckung von 25 ML. Alle Spektren sind dabei auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Man erkennt, dass sich die Form der Spektren als Funktion der Zeit ändert. Für zeitlich überlappende Pulse sieht man eine Schulter in den Spektren bei  $\sim 5.1$  eV, die dem LUMO entspricht. Für zunehmende Verzögerungszeiten beobachtet man eine Verschiebung der relativen Intensität des Zustands zu kleineren Energien. In Abbildung 5.17b wird dieser Effekt verdeutlicht. Hier sind die 2PPE-Spektren nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds gezeigt. Dabei wurde für alle Spektren der identische Untergrund verwendet. Der daraus resultierende Peak entspricht dem LUMO nach resonanter Anregung aus dem HOMO. Die Verschiebung des LUMO zu kleineren Energien mit zunehmender Verzögerung ist deutlich sichtbar. Man erkennt eine Verschiebung um  $\Delta E_{\text{shift}} \sim 0.1$  eV, die für größere Verzögerungen sättigt. Dieser Effekt kann durch eine Lokalisierung des gebildeten Exzitons innerhalb einiger hundert Femtosekunden erklärt werden.



**Abb. 5.17:** a) 2PPE-Spektren für 25 ML PTCDA für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Grün- und UV-Pulsen. Alle Spektren sind dabei auf ihr jeweiliges Maximum normiert. b) 2PPE-Spektren nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds. Man erkennt, dass das Peakmaximum des LUMO als Funktion der Verzögerungszeit zu kleineren Energien verschiebt.

Die mit Hilfe der 2PPE-Messungen charakterisierten PTCDA-Molekülzustände können mit UPS- und IPS-Messungen verglichen werden, in denen die besetzten und unbesetzten Molekülzustände getrennt voneinander untersucht wurden. Verglichen mit den 2PPE-Messungen findet man in UPS-Messungen das HOMO der Multilage bei etwas höheren Bindungsenergien. Experimente von Hill *et al.* bestimmen für PTCDA-Filme, die auf einer 1000 Å dicken Goldschicht auf Si(100) gewachsen wurden, die energetische Lage des HOMO zu  $E_{\text{HOMO}} = -2.6$  eV [101]. Für Messungen von Krause *et al.* auf Ag(111) wurde eine Bindungsenergie von  $E_{\text{HOMO}} = -2.5$  eV bestimmt [102]. Verglichen mit den 2PPE-Ergebnissen weisen die anhand von IPS-Messungen bestimmten unbesetzten PTCDA-Zustände dagegen eine größere Abweichung auf. In IPS-Messungen von Hill *et al.* findet man das Maximum der unbesetzten Zustände bei  $E_{\text{LUMO}} = 1.4$  eV und  $E_{\text{LUMO}+1} = 2.9$  eV [101]. In IPS-Messungen von Krause *et al.*, erneut auf Ag(111), liegen die Zustände energetisch ähnlich bei  $E_{\text{LUMO}} = 1.3$  eV und  $E_{\text{LUMO}+1} = 2.8$  eV [102]. Damit liegen in den 2PPE-Messungen sowohl das LUMO als auch das  $\text{LUMO}+1 \sim 0.9$  eV bei niedrigeren Energien. Der relative Abstand zwischen LUMO und  $\text{LUMO}+1$  ist mit  $\Delta E_{\text{LUMO-LUMO}+1} = 1.35$  eV in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IPS.

Generell ist zu der Auswertung von UPS- und IPS-Messungen zu sagen, dass es dort grundsätzlich zwei unterschiedliche Herangehensweisen gibt. Durch Vergleich von UPS- und IPS-Messungen möchte man vor allen Dingen die für die organische Elektro-



**Abb. 5.18:** Energieschema der besetzten und unbesetzten Molekülzustände für das System PTCDA. In a) bzw. b) sind die Ergebnisse von UPS/IPS-Messungen aus [101] bzw. [102] dargestellt. In c) sind die Ergebnisse der Auswertung der 2PPE-Messungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie gezeigt, sowohl für die Anregung mit UV+UV-Pulsen (UV), als auch für die Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen (Green).

nik wichtige Transportbandlücke bestimmen. Diese ist als energetischer Abstand zwischen HOMO und LUMO definiert. Ein Vergleich mit der optischen Bandlücke liefert dann ein Maß für die Exzitonen-Bindungsenergie. Verwendet man zur Bestimmung der

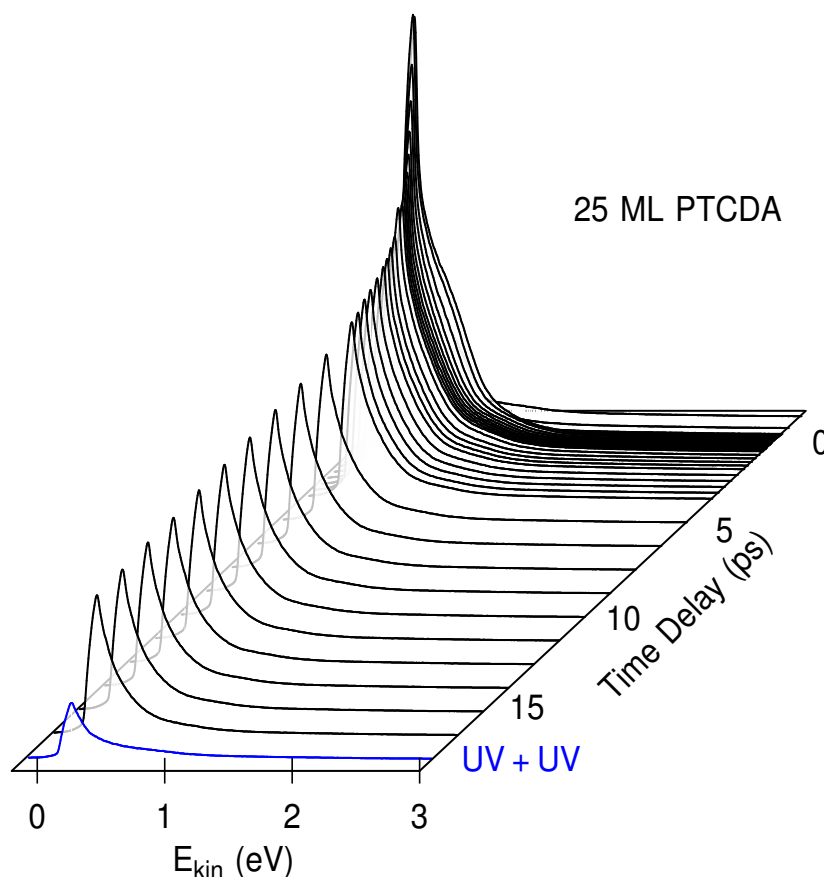
Transportbandlücke die Peakmaxima der IPS- und UPS-Messungen, erhält man für viele organische Moleküle eine unverhältnismäßig große Exzitonen-Bindungsenergie. Für PTCDA erhält man eine Transportbandlücke von  $E_{\text{TP,max}} = 3.8 - 4.0$  eV woraus sich eine Exzitonen-Bindungsenergie von  $E_{\text{Exc}} = 1.6 - 1.8$  eV ergibt [101, 102]. Aus diesem Grund wird oftmals nicht das Peakmaximum, sondern der Ansatz (onset) der Peaks zur Bestimmung der Transportbandlücke verwendet. Damit erhält man für PTCDA eine Transportbandlücke von  $E_{\text{TP,onset}} = 2.4 - 2.5$  eV und eine deutlich kleinere Exzitonen-Bindungsenergie von  $E_{\text{Exc}} = 0.2 - 0.3$  eV, die mit der aus den 2PPE-Messungen bestimmten Exzitonen-Bindungsenergie vergleichbar ist.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der energieabhängigen 2PPE-Messungen zusammengefasst und mit den UPS- und IPS-Messungen verglichen. Das sich daraus ergebende Energieschema ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

	HOMO		LUMO		LUMO+1	$\Delta E_{\text{max}}$	$\Delta E_{\text{onset}}$
	max (eV)	onset (eV)	max (eV)	onset (eV)			
2PPE (UV)	-2.2		0.55		1.9	2.65	
2PPE (Green)			0.11			2.31	
UPS/IPS [101]	-2.6	-1.9	1.4	0.3	2.9	4.0	2.4
UPS/IPS [102]	-2.5	-1.8	1.3	0.5	2.8	3.8	2.5

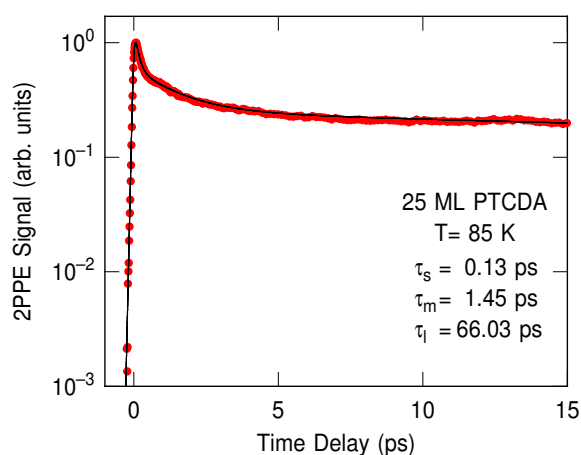
**Tab. 5.1:** Ergebnisse der 2PPE-Messungen im Vergleich zu UPS/IPS-Messungen. Alle Energien für die Molekülzustände sind relativ zum Fermi-niveau angegeben.  $\Delta E_{\text{max}}$  berechnet sich aus dem Abstand der Peakmaxima für HOMO und LUMO.  $\Delta E_{\text{onset}}$  berechnet sich aus dem Abstand der Peakanstiege für HOMO und LUMO.

## 5.4 Zeitaufgelöste 2PPE-Messungen



**Abb. 5.19:** Zeitaufgelöste 2PPE-Messung für eine PTCDA-Bedeckung von 25 ML für unterschiedliche Pump-Probe-Delays. Positive Verzögerungszeiten entsprechen einer Verzögerung des UV-Pulses relativ zum anregenden Grün-Puls. Für zeitlich überlappende Pulse erhält man ein großes 2PPE-Signal zwischen 0 und 1 eV kinetischer Energie, das mit zunehmendem Delay exponentiell zerfällt. Man erkennt eine Komponente mit sehr langer Lebensdauer, die auch nach  $\Delta t > 16$  ps noch nicht komplett zerfallen ist. Zum Vergleich ist das 2PPE-Spektrum angeregt mit UV+UV-Pulsen blau eingezeichnet.

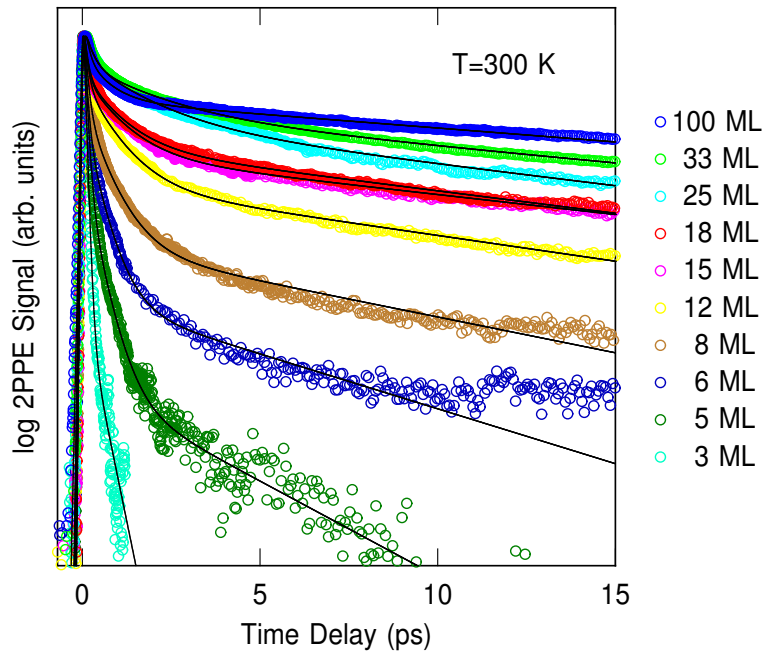
Wie im vorangegangenen Abschnitt schon diskutiert, erhält man durch die Anregung mit UV+UV-Pulsen, sowie mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen, charakteristische Zustände im 2PPE-Spektrum. Diese Zustände können den Molekülzuständen des PTCDA zugeordnet werden. In diesem Abschnitt soll jetzt die Dynamik der intramolekularen Anregung im PTCDA mit Hilfe der zeitaufgelösten 2PPE studiert werden. Dabei wird typischerweise mit Grün-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV angeregt und mit UV-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV photoemittiert. Alle hier gezeigten zeitaufgelösten Messungen wurden an der ZAPES-Apparatur im *Low Angular Dispersion*-Modus durchgeführt. In Abbildung 5.19 ist eine zeitabhängige Messung für eine PTCDA-Bedeckung von 25 ML für unterschiedliche Pump-Probe-Delays gezeigt.



**Abb. 5.20:** Zeitabhängige 2PPE-Messung für eine PTCDA-Bedeckung von 25 ML bei  $T = 85 \text{ K}$  in logarithmischer Auftragung. Dabei wurde das 2PPE-Signal bis 0.8 eV oberhalb der Vakuumkante aufintegriert. Man erkennt eine sehr lange Lebensdauer, die auch nach 15 ps Verzögerung noch mehr als zwei Größenordnungen Signal besitzt. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit der experimentellen Daten mit Hilfe eines dreifach exponentiellen Zerfalls. Die für den Fit verwendeten Zerfallszeiten sind mit  $\tau_s$ ,  $\tau_m$  und  $\tau_l$  angegeben

Man sieht, dass man für zeitlich überlappende Pulse ein starkes 2PPE-Signal zwischen 0 und 1 eV kinetischer Energie beobachten kann. In Abschnitt 5.3 konnte in diesem Bereich, nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds, das LUMO der PTCDA-Multilage identifiziert werden. Für zunehmende Verzögerungszeiten, das heißt für verzögerte UV-Pulse, fällt das 2PPE-Signal exponentiell ab. Allerdings erkennt man eine sehr langlebige Komponente genau in dem Energiebereich, indem das LUMO zu finden ist. Selbst nach Verzögerungszeiten von  $\Delta t > 16 \text{ ps}$  ist das 2PPE-Signal noch nicht komplett zerfallen und man beobachtet immer noch ein nichtverschwindendes Signal oberhalb der Vakuumkante. Dass dieses Signal klar von der Anregung mit Grün-Pulsen stammt, zeigt der Vergleich mit dem 2PPE-Spektrum, das nur mit UV+UV-Pulsen angeregt wurde und in Abbildung 5.19 blau eingezeichnet ist. Diese sehr lange Lebensdauer, die mit der intramolekularen Anregung des LUMO im PTCDA zusammenzuhängen scheint, soll im Folgenden systematisch untersucht werden. Dabei wird sowohl die Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung, als auch von der Proben-temperatur untersucht. Abschließend werden die Ergebnisse mit den zeitabhängigen Lumineszenz-Messungen korreliert.

In Abbildung 5.20 ist die Auswertung der zeitabhängigen Messung für 25 ML PTCDA bei einer Proben-temperatur von  $T = 85 \text{ K}$  abgebildet. Dabei wurde das 2PPE-Signal über einen Bereich von 0.85 eV oberhalb der Vakuumkante aufintegriert (gestrichelter Bereich in Abbildung 5.9). Beobachtet man den zeitlichen Verlauf des 2PPE-Signals, so erkennt man, dass die Abnahme des Signals nicht einem einfachen exponentiellen Zerfall gehorcht, sondern aus mehreren unterschiedlichen Zerfallszeiten

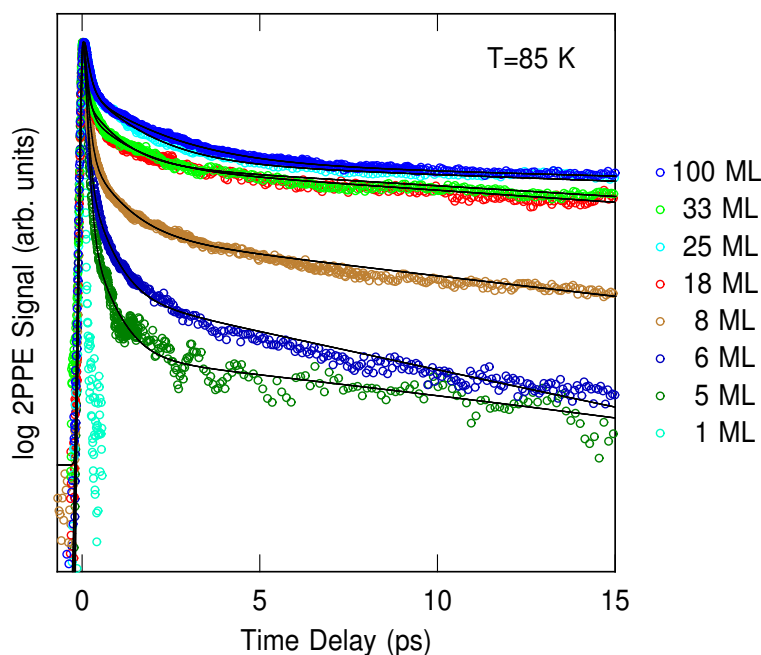


**Abb. 5.21:** Zeitabhängige 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen von 3 bis 100 ML bei  $T = 300$  K. Das 2PPE-Signal ist logarithmisch aufgetragen und auf das Maximum normiert. Dabei wurde das 2PPE-Signal jeweils bis 0.8 eV oberhalb der Vakuumkante aufintegriert. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit der experimentellen Daten mit Hilfe eines dreifach exponentiellen Zerfalls. Man erkennt einen Anstieg des langlebigsten Beitrags im 2PPE-Signal in Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung.

besteht. Ab einer Verzögerungszeit von  $\sim 5$  ps erkennt man nur noch eine sehr langlebige Komponente im Signal, die selbst nach einer Verzögerung von 15 ps noch mehr als zwei Größenordnungen Signal besitzt. Längere Verzögerungszeiten waren mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht zugänglich. Die Verfahrstrecke des für die Verzögerung der Laserpulse verwendeten Schrittmotors stellte hier die limitierende Größe dar. Fittet man die zeitabhängigen Messungen mit Hilfe eines dreifach exponentiellen Zerfalls, so können die experimentellen Daten sehr gut beschrieben werden. Eine detailliertere Beschreibung des Fits der zeitabhängigen 2PPE-Spektren ist im Anhang A.4 zu finden. Der Fit ist in Abbildung 5.20 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die für 25 ML PTCDA verwendeten Zerfallszeiten sind in diesem Fall  $\tau_s = 0.13$  ps,  $\tau_m = 1.45$  ps und  $\tau_l = 66$  ps. Diese sehr langen Zerfallszeiten sind ein weiteres klares Indiz dafür, dass es sich um eine intramolekulare Anregung im PTCDA handelt und nicht um eine Anregung im Metall.

Die zeitabhängigen 2PPE-Messungen wurden nun systematisch für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Zerfallsdynamik der Elektronen bei Raumtemperatur als auch die Zerfallsdynamik bei der mit Stickstoff gekühlten Probe untersucht. In Abbildung 5.21 sind die zeitabhängigen 2PPE-Messungen bei Raumtemperatur für verschiedene PTCDA-Bedeckungen zwischen 3



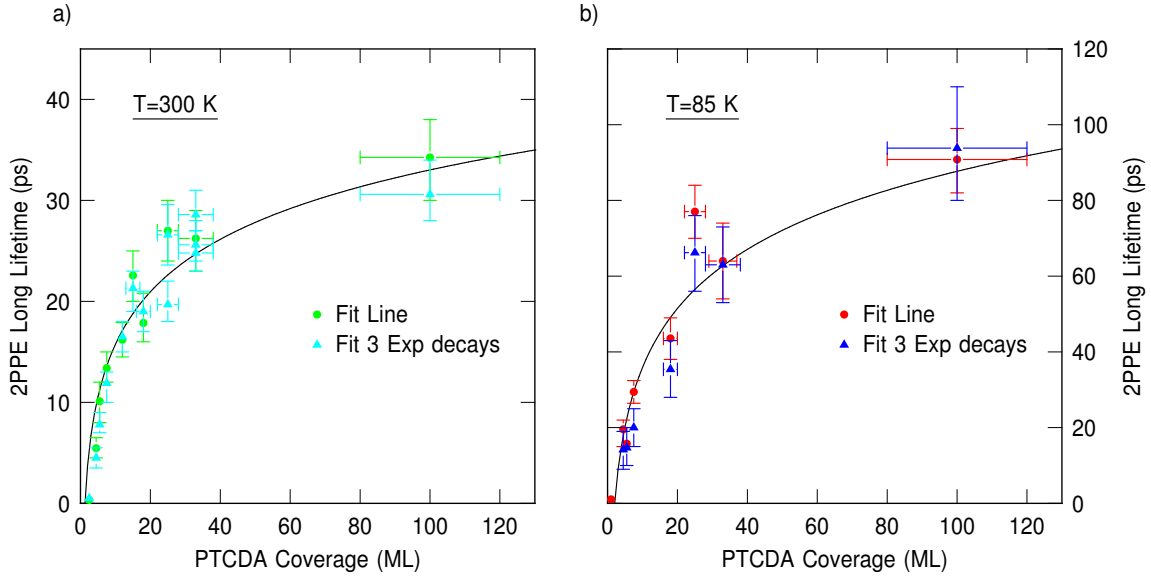


**Abb. 5.22:** Zeitabhängige 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen von 1 bis 100 ML bei  $T = 85 \text{ K}$ . Das 2PPE-Signal ist logarithmisch aufgetragen und auf das Maximum normiert. Dabei wurde das 2PPE-Signal jeweils bis 0.8 eV oberhalb der Vakuumkante aufintegriert. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit der experimentellen Daten mit Hilfe eines dreifach exponentiellen Zerfalls.

und 100 ML dargestellt. Für eine PTCDA-Bedeckung von 3 ML beobachtet man eine insgesamt kurze Lebensdauer im 2PPE-Signal. Ab einer Bedeckung von 5 ML taucht eine sehr langlebige Komponente im 2PPE-Signal auf. Sowohl die Intensität als auch die Lebensdauer dieser langlebigen Komponente steigt in Abhängigkeit der PTCDA-Bedeckung stark an. Für größere PTCDA-Bedeckungen ändert sich die Lebensdauer des langlebigen Anteils allerdings nicht mehr so stark, wobei die Intensität der langlebigen Komponente relativ zum Gesamtsignal bis zu einer Bedeckung von 100 ML weiter ansteigt.

Die zeitabhängigen 2PPE-Messungen der mit Stickstoff gekühlten Probe für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen sind in Abbildung 5.22 abgebildet. Man erkennt ein ähnliches Verhalten, wie für die in Abbildung 5.21 gezeigten Messungen bei Raumtemperatur. Allerdings ist zu beobachten, dass die Intensität der langlebigen Komponente für die gekühlte Probe deutlich schneller ansteigt und sich ab einer PTCDA-Bedeckung  $> 15 \text{ ML}$  kaum noch ändert. Die beobachteten Lebensdauern sind dabei im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur deutlich länger.

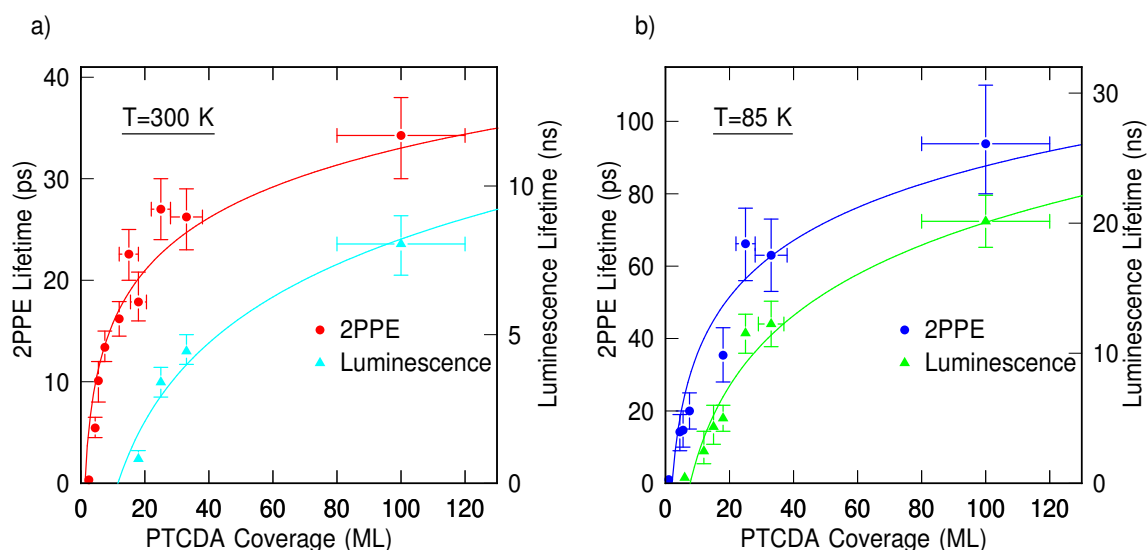
Wertet man die Lebensdauer der jeweils langlebigsten Komponente in den zeitabhängigen 2PPE-Spektren aus, ergibt sich das in Abbildung 5.23 gezeigte Verhalten. In Abbildung 5.23a sind die Lebensdauern des langlebigsten Beitrags für die Messungen



**Abb. 5.23:** Auswertung der jeweils längsten Lebensdauer in den zeitabhängigen 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen bei a) 300 K und b) 85 K Proben-temperatur. Die Lebensdauern wurden sowohl über einen Geradenfit in logarithmischer Darstellung (Kreise), als auch über einen Fit mittels eines dreifach exponentiellen Zerfalls (Dreiecke) bestimmt. Man erkennt für beide Temperaturen einen steilen Anstieg der Lebensdauer für kleinere PTCDA-Bedeckungen. Für größere PTCDA-Bedeckungen beobachtet man eine Sättigung der Lebensdauer, wobei die Messungen bei 85 K deutlich längere Lebensdauern zeigen.

bei 300 K dargestellt. Dabei wurden die zeitabhängigen Spektren sowohl mit Hilfe einer Geraden in logarithmischer Darstellung gefittet, als auch mittels eines dreifach exponentiellen Zerfalls. Man erkennt, dass beide Fits sehr ähnliche Lebensdauern reproduzieren. Für kleine PTCDA-Bedeckungen beobachtet man ein steiles Ansteigen in der Lebensdauer, wobei der Anstieg mit zunehmender Bedeckung abnimmt und oberhalb von 100 ML zu sättigen scheint. Für 100 ML PTCDA erhält man eine Lebensdauer von  $\tau_l \approx 33$  ps. Die zeitabhängigen 2PPE-Messungen bei 85 K zeigen ein ähnliches Verhalten in der Abhängigkeit der Lebensdauer von der PTCDA-Bedeckung (Abb. 5.23b). Man erkennt allerdings, dass für die gekühlte Probe im Vergleich zur ungekühlten Probe die experimentell bestimmten Lebensdauern bei gleicher Schichtdicke deutlich länger sind. Für eine Schichtdicke von 100 ML PTCDA erhält man eine Lebensdauer von  $\tau_l \approx 92$  ps.

Vergleicht man die zeitabhängigen 2PPE-Messungen mit den in Abschnitt 5.1.3 vorgestellten zeitabhängigen PL-Messungen, ergibt sich das in Abbildung 5.24 gezeigte Bild. Man erkennt sowohl für die Messungen bei Raumtemperatur, als auch für Messungen bei 85 K eine klare Korrelation zwischen den 2PPE- und Lumineszenz-Messungen in der Abhängigkeit der Lebensdauer von der PTCDA-Bedeckung. Aller-

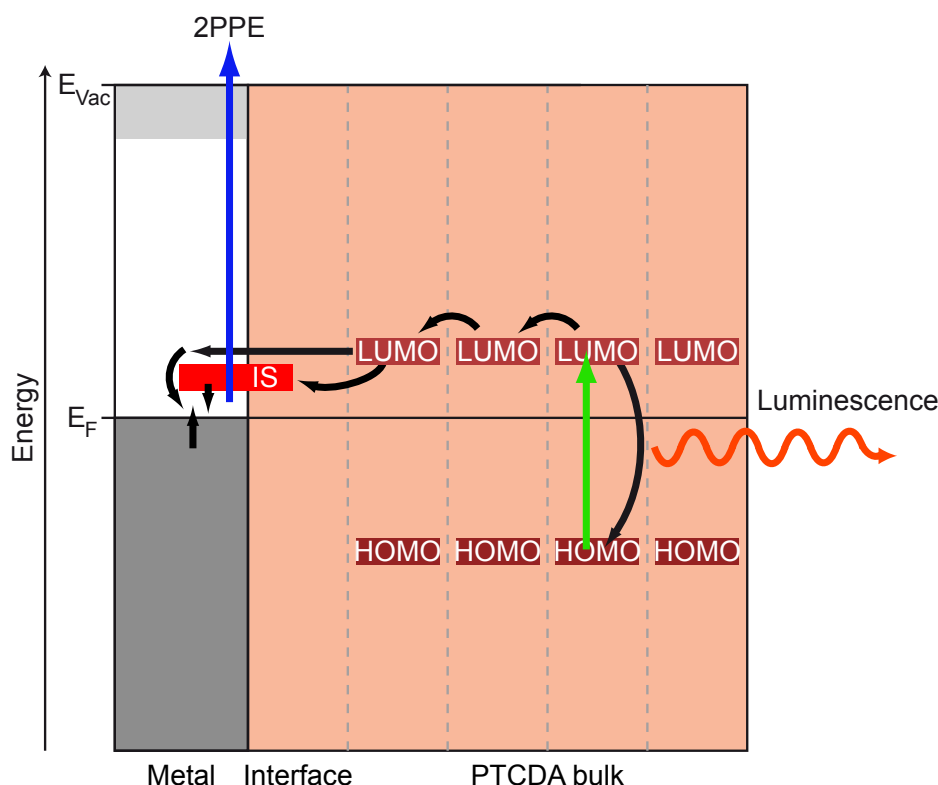


**Abb. 5.24:** Vergleich der zeitabhängigen 2PPE-Messungen mit den zeitabhängigen Lumineszenz-Messungen bei a) 300 K und b) 85 K Proben­temperatur. Man erkennt für beide Proben­temperaturen eine klare Korrelation zwischen den 2PPE- und den Lumineszenz-Messungen, trotz der unterschiedlichen Zeitskalen in beiden Experimenten.

dings sind die Zeitskalen der Lebensdauern in beiden Experimenten stark unterschiedlich. Während die 2PPE-Lebensdauern im Bereich von 1-100 ps liegen, findet man für die Lumineszenz-Lebensdauern Werte im Bereich von 1-20 ns. Nichtsdestotrotz ist die starke Übereinstimmung zwischen der 2PPE und der PL ein weiteres klares Indiz dafür, dass das in der 2PPE beobachtete Signal mit einer intramolekularen Anregung in den PTCDA-Molekülen zusammenhängt.

### 5.4.1 Modellierung der zeitabhängigen Messungen

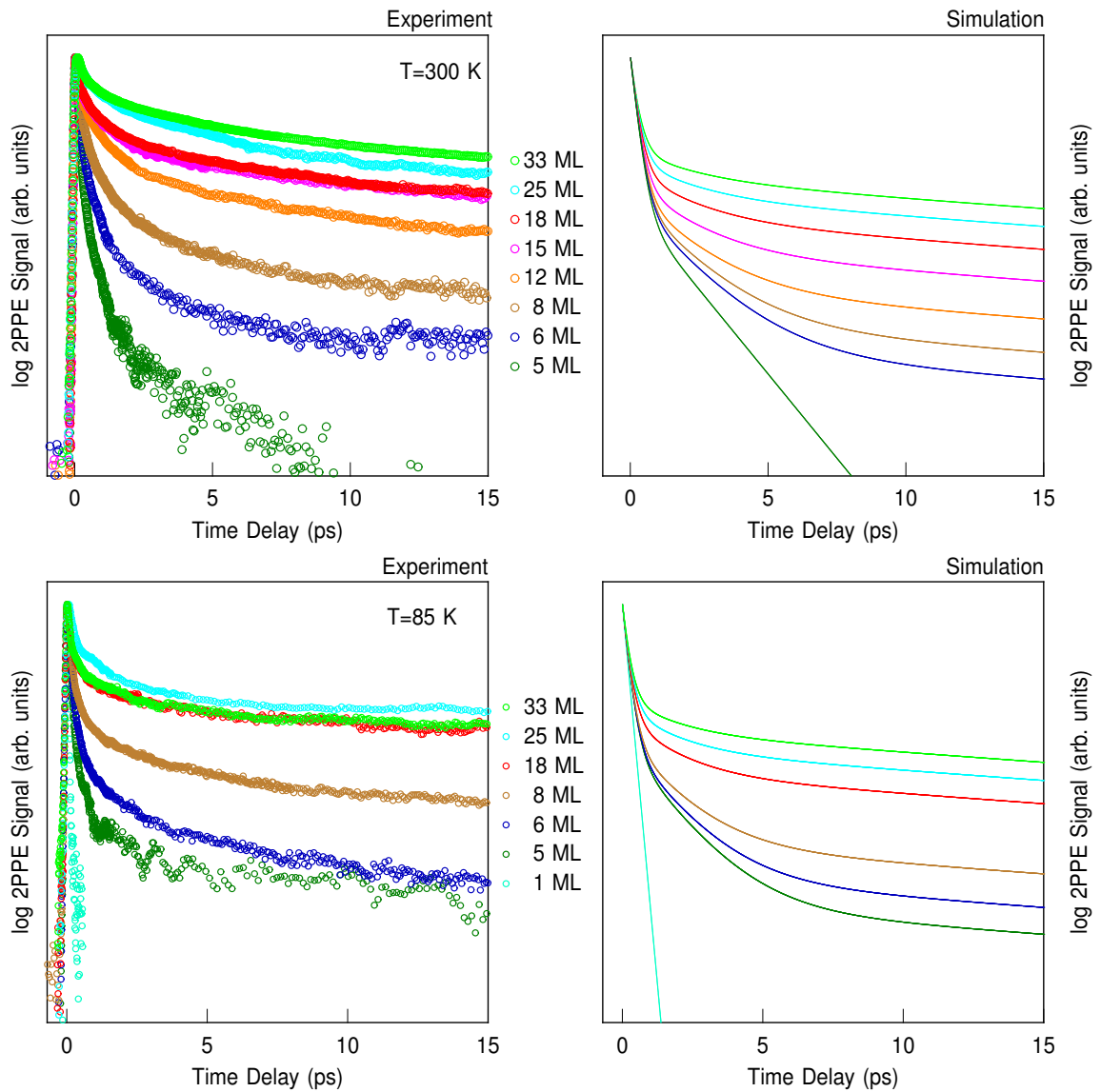
Um die komplexe Struktur der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Messungen interpretieren zu können, wurden die experimentellen Daten mit Hilfe eines einfachen Modells beschrieben, welches eine mögliche Beschreibung der Experimente repräsentiert. Details zu dem Modell finden sich in Anhang A.5. In Abbildung 5.25 ist das verwendete Modell schematisch dargestellt. Dabei werden die einzelnen PTCDA-Schichten durch die HOMO- und LUMO-Zustände charakterisiert. Der grüne Laserpuls regt jetzt Elektronen vom HOMO in den LUMO an. Nach erfolgter Anregung können die Elektronen strahlend zurück in das HOMO zerfallen, wodurch die Lumineszenz entsteht. Zusätzlich können die Elektronen auch durch Hüpfprozesse zum Metall gelangen. An der Metall-Molekül-Grenzfläche besteht nun die Möglichkeit in das Metall zu relaxieren. Einerseits über den Grenzflächenzustand, der ja eine sehr gute Kopplung an das Metall besitzt, oder über direkte inelastische Prozesse. Da der Zerfall der Elektronen über Elektron-Loch-Paar-Anregungen geschieht, erwartet man dadurch Elektronen ober-



**Abb. 5.25:** Modell der intramolekularen Anregung und des Elektronentransfers in den PTCDA-Schichten. Details siehe Text.

halb der Fermikante des Metalls, die mit Hilfe des UV-Pulses photoemittiert werden können. Dies liefert eine mögliche Erklärung für die 2PPE-Intensität an der Fermikante, die für größere PTCDA-Schichtdicken beobachtet wird (vgl. Abbildung 5.9 und 5.10). In dem verwendeten Modell wird der Elektronentransport zwischen den einzelnen PTCDA-Schichten ab der dritten Lage als konstant angenommen. Nur für die ersten beiden Schichten wird ein schnellerer Transport für die Elektronen in das Metall angenommen. Für die erste Monolage ist dies durch die starke Kopplung der PTCDA-Moleküle an das Metall gerechtfertigt. Auch die zweite Monolage unterscheidet sich in ihrer elektronischen Struktur und ihrer Bindung an das Metall von den höheren Lagen [1]. Für die erste Lage ist die im Modell verwendete Rate also am größten, gefolgt von der Rate der zweiten Lage, die größer ist als die Raten der höheren Lagen. Für die Lumineszenz wurden keine unterschiedlichen Raten verwendet. Hier wurde nur berücksichtigt, dass die Lumineszenz im Vergleich zu den 2PPE-Messungen auf einer deutlich langsameren Zeitskala abläuft. Mit diesen Annahmen können die zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren für unterschiedliche PTCDA-Schichtdicken simuliert werden. Die einzelnen Raten werden dabei so angepasst, dass die experimentellen Ergebnisse möglichst gut reproduziert werden können.

In Abbildung 5.26 oben sind die Ergebnisse der Modellierung den zeitabhängigen



**Abb. 5.26:** Modellierung der zeitabhängigen 2PPE-Spektren bei 300 K (oben) und 85 K (unten). Links sind jeweils die gemessenen zeitabhängigen 2PPE-Spektren für unterschiedliche PTCD-Bedeckungen gezeigt, während rechts jeweils die Ergebnisse der Simulation dargestellt sind. Man erkennt eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

2PPE-Messungen bei 300 K gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, dass es eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gibt. Auch die zeitabhängigen 2PPE-Messungen bei 85 K können mit Hilfe des Modells simuliert. Auch hier erhält man eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, wie in Abbildung 5.26 unten zu sehen ist. Die komplexe Struktur der zeitabhängigen 2PPE-Spektren lässt sich also mit Hilfe des hier vorgestellten Modells gut wiedergeben.

Für die Simulation der zeitabhängigen PL-Spektren liefert das Modell keine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abnahme der PL-Intensität wird in dem Modell maßgeblich von der Transportrate der Elektronen zwischen den einzelnen PTCDA-Schichten beeinflusst, die für die sukzessive Entleerung der Schichten sorgen und damit das PL-Signal quenchen. Dadurch liefert die Simulation der PL eine zu schnelle Abnahme. Das Modell vernachlässigt allerdings auch einige wichtige Aspekte, die in der Lumineszenz der PTCDA-Moleküle eine Rolle spielen könnten. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt und diskutiert, beobachtet man verschiedene exzitonische Zustände in den Lumineszenz-Spektren, die auch unterschiedliche Zerfallszeiten besitzen. Durch die Ausbildung eines Frenkel- oder Charge-Transfer-Exzitons kommt es zu einer Lokalisierung der Elektronen. Mögliche Lokalisierungseffekte werden in dem Modell aber nicht berücksichtigt, ebenso wenig wie unterschiedlich schnelle Zerfallsraten in der Lumineszenz.

Mit Hilfe des vorgestellten Modells lassen sich also die zeitabhängigen 2PPE-Spektren qualitativ gut reproduzieren, im Falle der Lumineszenz ist das verwendete Modell aber eindeutig zu stark vereinfacht.

### 5.4.2 Diskussion der zeitabhängigen Messungen

Die zeitabhängigen 2PPE-Messungen zeigen eine sehr lange Lebensdauer im Bereich der Fermikante die anhand der Korrelation mit den zeitabhängigen PL-Messungen klar einer intramolekularen Anregung in den PTCDA-Schichten zugeordnet werden kann. Die Lebensdauer zeigt einen multiexponentiellen Zerfall und steigt mit zunehmender PTCDA-Bedeckung an, wobei eine Sättigung für Schichtdicken größer 100 ML zu beobachten ist. Die Frage die sich nun stellt ist: Wie kann diese Lebensdauer interpretiert werden? Das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Modell liefert eine gute qualitative Beschreibung der zeitabhängigen 2PPE-Spektren. Dort können die langlebigen Elektronen an der Fermikante über inelastische Elektron-Loch-Paar-Anregungen im Metall erklärt werden, die durch die Relaxation der Elektronen aus der PTCDA-Schicht an der Grenzfläche entstehen. Das multiexponentielle Verhalten der Lebensdauerermessungen kann dabei über unterschiedlich schnelle Hüpfraten der Elektronen in den PTCDA-Schichten erklärt werden. Die erste Monolage ist chemisorbiert und hat mit dem Grenzflächenzustand eine sehr starke Kopplung an das Metall. Auch die zweite Lage ist stärker an das Metall gebunden als die höheren Lagen. Die unterschiedlichen Hüpfraten sind damit plausibel. Der Anstieg in der Lebensdauer in Abhängigkeit mit der PTCDA-Bedeckung kommt nun daher, dass ab der dritten Lage immer mehr Schichten mit der langsamsten Hüpftrate hinzukommen. Dadurch verschiebt sich das Gewicht in den zeitabhängigen Messungen mehr und mehr zur langsamsten Komponente.

Eine zweite mögliche Interpretation der zeitabhängigen 2PPE-Spektren beinhaltet die direkte Photoemission der Elektronen aus dem LUMO der PTCDA-Moleküle.

Wie in Abschnitt 5.3.2 gezeigt, findet man in den 2PPE-Spektren einen unbesetzten Zustand 0.11 eV oberhalb der Fermikante, der dem LUMO zugeordnet werden kann. Allerdings ist die Struktur des Zustands nicht besonders ausgeprägt und wird erst nach dem Abzug eines großen exponentiellen Untergrunds deutlich erkennbar. Nichtsdestotrotz hat der LUMO genau die energetische Lage an der auch die lange Lebensdauer in den 2PPE-Messungen beobachtet wird. Geht man von einer direkten Photoemission der Elektronen aus dem LUMO aus, ist der Anstieg der Lebensdauer mit zunehmender PTCDA-Schichtdicke nicht sofort ersichtlich. Für die zeitabhängigen PL-Messungen bestand eine mögliche Erklärung darin, dass sich das Wachstumsverhalten der PTCDA-Lagen mit zunehmender Schichtdicke ändert. Da die mit Hilfe der 2PPE untersuchten PTCDA-Schichten auch alle in dem Übergangsregime von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -Phase gewachsen wurden, erwartet man zwischen den Domänen der beiden Phasen Verzerrungen und Defekte, die den schnelleren Zerfall der angeregten Elektronen begünstigen. Ein Übergang zu einem einphasigen Wachstum hätte damit eine Verminderung der Defekte zur Folge und könnte den im Experiment beobachteten Anstieg der Lebensdauer ebenso erklären. Um diese Interpretation stützen zu können sind allerdings zeitabhängige 2PPE-Messungen an der reinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase nötig, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt worden sind.

## 5.5 Ergebnisse

Dieses Kapitel widmete sich der Untersuchung der intramolekularen Anregung an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche mit Hilfe von zeitaufgelösten PL- und 2PPE-Messungen. Die PL-Messungen dienten dabei als Vorexperimente für die Interpretation der im Anschluss diskutierten zeitabhängigen 2PPE-Messungen. Durch die PL-Messungen kann die intramolekulare Anregung in den PTCDA-Schichten klar gezeigt werden. In Übereinstimmung mit vorherigen Experimenten können verschiedene exzitonische Zustände identifiziert werden. Einen interessanten Aspekt stellt der Zustand  $Y'$  dar, der einem *self-trapped*-Exziton zugeordnet werden kann und für niedrigere PTCDA-Schichtdicken den dominierenden Beitrag zum PL-Spektrum liefert. Darüber hinaus besitzt er eine sehr kurze Lebensdauer, die am Rande des Auflösungsvermögens des Spektrometers liegt. In den zeitabhängigen PL-Messungen beobachtet man für die langlebigen Komponenten eine multiexponentielle Abnahme der PL-Intensität, die mit einem dreifach exponentiellen Zerfall gut beschrieben werden kann. Sowohl bei 300 K als auch bei 85 K beobachtet man einen starken Anstieg in der PL-Lebensdauer mit zunehmender PTCDA-Bedeckung, die bei großen Schichtdicken sättigt. Bei Raumtemperatur erhält man für eine PTCDA-Bedeckung von 100 ML eine maximale Lebensdauer von  $\tau_s = 8$  ns, während man für die gekühlte Probe bei 85 K  $\tau_s = 20$  ns misst. Die bei 400 K getemperten Proben zeigen keine Abhängigkeit der Lebensdauer von der PTCDA-Bedeckung. Eine mögliche Erklärung für die experimentellen

Beobachtungen ist eine Zunahme der Kristallität der PTCDA-Filme mit steigender PTCDA-Bedeckung.

In den darauf vorgestellten 2PPE-Messungen wurde zunächst die Schichtdickenabhängigkeit des 2PPE-Signals nach Anregung mit zeitlich überlappenden Laserpulsen der Energie  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV und  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV, sowie nach Anregung mit UV+UV-Pulsen der Energie  $\hbar\omega_2$  untersucht. Mit zunehmender PTCDA-Bedeckung verschwinden Grenzflächenzustand und Bildpotentialzustände und man beobachtet einen Anstieg des 2PPE-Signals knapp oberhalb der Vakuumkante. Dabei zeigen die mit UV+UV-Pulsen angeregten Spektren im Vergleich zu den mit zeitlich überlappenden Grün- und UV-Pulsen angeregten Spektren deutlich mehr Struktur. Durch Variation der Photonenenergie konnten, nach Abzug eines exponentiellen Untergrunds, verschiedene Molekülzustände in den 2PPE-Spektren identifiziert werden. Im Gegensatz zu UPS- und IPS-Messungen können sowohl besetzte als auch unbesetzte Molekülzustände gleichzeitig angeregt werden. In den nur mit UV-Pulsen angeregten Spektren findet man das LUMO bei  $E_{\text{LUMO}} = 0.55 \pm 0.1$  eV, das LUMO+1 bei  $E_{\text{LUMO}+1} = 1.9 \pm 0.3$  eV und das HOMO bei  $E_{\text{HOMO}} = -2.2 \pm 0.1$  eV. Dabei sind alle Energien relativ zum Fermi-niveau angegeben. In den 2PPE-Spektren mit zeitlich überlappenden Grün- und UV-Pulsen kann nur das LUMO identifiziert werden, das mit  $\hbar\omega_1$  resonant aus dem HOMO angeregt wird. Durch die resonante Anregung findet man hier das LUMO bei  $E_{\text{LUMO}} = 0.11 \pm 0.1$  eV. Der Energieunterschied von  $\Delta E_{\text{Exc}} \approx 0.4$  eV im Vergleich zur Anregung mit UV+UV-Pulsen kann durch die Bildung eines Exzitons erklärt werden, das durch die resonante Anregung mit  $\hbar\omega_1$  im PTCDA-Kristall erzeugt wird. Messungen für unterschiedliche Verzögerungszeiten zeigen eine Lokalisierung des Exzitons innerhalb weniger hundert Femtosekunden. Der sich ergebende Energieabstand zwischen HOMO und LUMO von  $2.3 \pm 0.1$  eV ist in guter Übereinstimmung mit der optischen Bandlücke von PTCDA. Vergleicht man die energetische Lage der PTCDA-Zustände aus den 2PPE-Messungen mit UPS- und IPS-Messungen, zeigen sich vor allen Dingen für das LUMO und das LUMO+1 große Unterschiede, bei alleiniger Berücksichtigung der jeweiligen Peakmaxima. Unter Verwendung des Ansatzes (onset) der Peaks in den IPS- und UPS-Daten ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 2PPE.

Zusätzlich wurde der Elektronentransfer nach der intramolekularen Anregung mit Hilfe von zeitabhängigen Messungen studiert. Dabei zeigt sich in den zeitabhängigen Spektren nach Anregung mit Laserpulsen der Energie  $\hbar\omega_1$  eine sehr lange Lebensdauer im Energiebereich knapp oberhalb der Fermienergie, die einen multiexponentiellen Zerfall aufweist. Systematische Messungen in Abhängigkeit von der PTCDA-Bedeckung zeigen einen starken Anstieg für die langlebigste Komponente der Lebensdauer, der für Schichtdicken  $> 100$  ML zu sättigen scheint. Messungen für 100 ML PTCDA bei Raumtemperatur ergeben eine maximale Lebensdauer von  $\tau_l \approx 33$  ps, während die Messungen bei 85 K eine maximale Lebensdauer von  $\tau_l \approx 92$  ps zeigen. Ein Vergleich mit den zeitabhängigen Lumineszenz-Messungen zeigt eine starke Kor-



relation der 2PPE- und der Lumineszenz-Daten, trotz der unterschiedlichen Zeitskalen beider Experimente. Durch die Korrelation kann das zeitabhängige 2PPE-Signal klar einer intramolekularen Anregung in den PTCDA-Molekülen zugeordnet werden.

Eine Modellierung der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Messungen mit einem einfachen Modell liefert eine gute qualitative Beschreibung des komplexen zeitabhängigen 2PPE-Signals. In diesem Modell können die angeregten Elektronen über Hüpfprozesse zwischen den einzelnen PTCDA-Schichten zur PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche gelangen. An der Grenzfläche können sie über inelastische Elektron-Loch-Paar-Zerfälle ins Metall relaxieren und damit zu dem beobachteten 2PPE-Signal an der Fermikante beitragen. Zur Klärung, inwieweit auch die direkte Emission der Elektronen aus dem LUMO der PTCDA-Moleküle zum zeitabhängigen 2PPE-Signal beiträgt, sind allerdings noch weitere Experimente notwendig.



## Kapitel 6

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronendynamik an der PTCDA/Ag(111) Grenzfläche mit Hilfe von zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) sowie zeitaufgelöster Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) untersucht.

Der erste Teil der Arbeit widmete sich der Charakterisierung eines unbesetzten elektronischen Zustands, der sich durch die Adsorption der PTCDA-Moleküle 0.6 eV oberhalb der Fermienergie ausbildete, während der Shockley-Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche verschwand. Die Messungen konnten den Zustand klar als Grenzflächenzustand identifizieren, der zwischen der Metalloberfläche und der ersten Molekülschicht lokalisiert ist. Dispersionsmessungen ergaben eine effektive Masse von  $m^* = 0.39 \pm 0.03 m_e$  für den Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und zeigten ein Umklappen an den Zonengrenzen der rechteckigen PTCDA-Einheitszelle. Die zeitaufgelösten Messungen lieferten mit  $\tau = 54$  fs eine überraschend kurze Lebensdauer, welche ein klares Indiz für eine starke Kopplung des Zustands an das Metall darstellte. Erklärt werden konnte dieses Verhalten durch eine Verschiebung des Shockley-Oberflächenzustands. Dieser für die saubere Ag(111)-Oberfläche normalerweise besetzte Zustand wird durch die hochpolarisierbaren PTCDA-Moleküle über das Fermi-Niveau verschoben und damit unbesetzt. Rechnungen mit einem eindimensionalen Modellpotential unterstützten diese Interpretation. Winkelabhängige Lebensdauermessungen in Abhängigkeit des Parallelimpulses zeigten eine Korrelation der Zerfalldynamik des Grenzflächenzustands mit der gemessenen Bandstruktur. Die beobachtete Abnahme der Lebensdauer für größere  $k_{||}$  ist dabei deutlich kleiner als für den reinen Shockley-Oberflächenzustand erwartet. Dieses Verhalten kann durch eine Hybridisierung des Shockley-Oberflächenzustands mit dem LUMO+1 der ersten Monolage für  $k_{||} \gg 0$  erklärt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der intramolekularen Anregung an der PTCDA/Ag(111)-Grenzfläche, nach Anregung mit Laserpulsen der Energie  $\hbar\omega_1 = 2.33$  eV und  $\hbar\omega_2 = 4.66$  eV. Zeitabhängige Photolumineszenz-Messungen zeigten einen starken Anstieg in der PL-Lebensdauer mit zunehmender PTCDA-Bedeckung, die mit einer Zunahme der Kristallität der PTCDA-Filme interpretiert werden kann. In den 2PPE-Messungen konnte nach Anregung mit  $\hbar\omega_2 + \hbar\omega_2$ , durch Variation der Photonenenergie die energetische Lage des LUMO, des LUMO+1 und

des HOMO der PTCDA-Multilage bestimmt werden. Über eine resonante Anregung mit  $\hbar\omega_1$  zeigte das LUMO eine stärkere Bindung, die mit der Ausbildung eines Exzitons von  $\Delta E_{\text{Exc}} \approx 0.4$  eV verbunden war. In den zeitabhängigen 2PPE-Messungen beobachtete man nach Anregung mit  $\hbar\omega_1$  eine sehr lange Lebensdauer oberhalb der Fermienergie, die einen multiexponentiellen Zerfall aufwies. Systematische Messungen in Abhängigkeit der PTCDA-Schichtdicke bei 300 K und 85 K lieferten einen starken Anstieg in der Lebensdauer mit einer Sättigung für Schichtdicken  $> 100$  ML, die durch Korrelation mit den PL-Messungen klar einer intramolekularen Anregung zugeordnet wurde. Ein Modell, in dem die angeregten Elektronen über Hüpfprozesse zwischen den einzelnen PTCDA-Schichten zur PTCDA/Ag(111) Grenzfläche gelangen und dort ins Metall relaxieren konnten, lieferte eine gute qualitative Beschreibung des komplexen zeitabhängigen 2PPE-Signals.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente liefern damit ein detailliertes Verständnis über den Charakter des Grenzflächenzustands für das verwendete Modellsystem PTCDA/Ag(111). Da bei der Ausbildung des Grenzflächenzustands keine besonderen Eigenschaften der PTCDA-Moleküle einfließen, existieren sie mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für andere Metall/Organik-Systeme. Durch die spezielle Lage der Grenzflächenzustände zwischen dem Fermi-niveau des Metalls und dem Leitungsband der Moleküle können sie eine wichtige Rolle für den Ladungsträgertransport an Metall/Molekülkontakten spielen. Ein genaues Verständnis dieser Zustände ist daher von hohem Interesse. Ebenso ist die genaue Lage der Molekülzustände von großer Wichtigkeit. Hier konnten erstmals besetzte und unbesetzte PTCDA-Zustände gleichzeitig mit Hilfe der 2PPE spektroskopiert werden und die Elektronendynamik nach der intramolekularen Anregung verfolgt werden. Für die genaue Interpretation der zeitabhängigen Messungen nach intramolekularer Anregung sind allerdings noch weitere Experimente und Modellrechnungen notwendig.

## Anhang A

### Anhang

#### A.1 Modellierung der Dispersion des Grenzflächenzustands

In diesem Anhang soll kurz die Modellierung der Dispersion hergeleitet werden, die sich aus dem Bändermodell für Festkörper ableitet und mit deren Hilfe die winkelabhängigen 2PPE-Spektren des Grenzflächenzustands in Abschnitt 4.3 gefittet wurden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich z.B. in [41, 125]. Ausgangspunkt ist die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein Elektron in einem periodischen Potential  $V(\mathbf{r})$

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

wo

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \quad ; \quad \mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (\text{A.2})$$

$\mathbf{r}_n$  beschreibt einen beliebigen Translationsvektor im periodischen Gitter, wobei  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  den Basisvektoren des Realgitters entsprechen. Da das Potential  $V(\mathbf{r})$  gitterperiodisch ist, lässt es sich in eine Fourier-Reihe entwickeln:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{A.3})$$

$\mathbf{G}$  ist der reziproke Gittervektor mit

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3 \quad , \quad h, k, l \text{ ganzzahlig}. \quad (\text{A.4})$$

Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  kann ebenfalls durch eine Fourier-Reihe ausgedrückt werden, bei der über alle durch die Randbedingungen erlaubten Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  summiert wird, das heißt

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{A.5})$$

Unter Verwendung von A.3 und A.5 folgt nach Umbenennung der Summationsindizes aus der Schrödingergleichung A.1:

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right] = 0. \quad (\text{A.6})$$

Dieser Bedingung wird für jeden Wert von  $\mathbf{k}$  erfüllt, wenn der Ausdruck in der Klammer verschwindet, das heißt

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0. \quad (\text{A.7})$$

Gleichung A.7 entspricht der Darstellung der Schrödinger-Gleichung im reziproken Raum und ist besonders für periodische Potentiale besonders nützlich. A.7 koppelt die Entwicklungskoeffizienten  $C_{\mathbf{k}}$ , deren  $\mathbf{k}$ -Vektoren sich jeweils um reziproke Gittervektoren  $\mathbf{G}$  unterscheiden. Prinzipiell sind also durch A.7 eine unendlich große Zahl von Koeffizienten miteinander verknüpft. Zieht man von  $\mathbf{k}$  einen beliebigen reziproken Gittervektor ab, erhält man

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - E\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0. \quad (\text{A.8})$$

Auf diese Art und Weise ist es möglich ein unendliches System linearer, homogener algebraischer Gleichungen zu erzeugen.

Betrachtet man aus der Summe A.7 einen beliebigen Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$ , so sieht man, dass die dazugehörige Eigenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}$  nur von Koeffizienten der Form  $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  abhängt, also

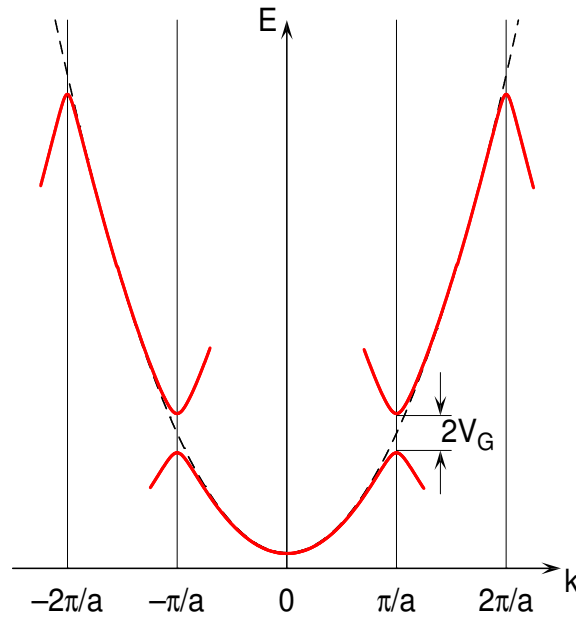
$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{A.9})$$

Das Ergebnis A.9 wird auch als *Blochsches Theorem* bezeichnet. Aus A.9 folgt nun unmittelbar, dass  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \psi_{\mathbf{k}}$  gilt. Unter Anwendung der Schrödinger-Gleichung A.1 ergibt sich daraus für die Energie-Eigenwerte

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (\text{A.10})$$

Die Eielektronenzustände des periodischen Potentials lassen sich also durch Energieflächen  $E = E(\mathbf{k})$  im reziproken Raum der Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  als periodische Funktionen darstellen.

Die Energiezustände des freien Elektrons werden durch die Energieparabel  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  beschrieben. Durch die geforderte Periodizität ergibt sich, dass die möglichen Eielektronenzustände nicht nur auf einer einzelnen Parabel zu finden sind, sondern auf allen um  $\mathbf{G}$  gegeneinander verschobenen. Dadurch entsteht eine Entartung der Energiewerte am Rand der Brillouinzone, die aus dem Schnittpunkt der Parabeln herrührt. Im eindimensionalen Fall tritt die Entartung in der ersten Brillouinzone bei  $+G/2 = \pi/a$  und  $-G/2 = -\pi/a$  auf. Der Einfluss eines kleinen periodischen Potentials (durch die positiven Ionenrümpfe) auf die freie Elektronenparabel ist am Rand der Brillouinzone am größten. Um diesen Einfluss zu berechnen, macht man folgende Näherungen: Man vernachlässigt in A.7 und A.8 alle Terme bis auf die mit



**Abb. A.1:** Energiedispersionskurve für ein eindimensionales Gitter mit Gitterabstand  $a$ . An den Berandungen der ersten Brillouinzone ( $k = \pm\pi/a$ ) erkennt man das Aufspalten der Energieparabel des freien Elektrons (gestrichelt). Die Größe der Aufspaltung entspricht in erster Näherung den entsprechenden Fourierkoeffizienten  $V_G$  des Potentials.

$C_{\mathbf{k}}$  und  $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ . Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) C_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - E\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} = 0. \quad (\text{A.12})$$

Um jetzt die Energieeigenwerte bestimmen zu können, löst man die Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) & V_{\mathbf{G}} \\ V_{-\mathbf{G}} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - E\right) \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A.13})$$

Damit erhält man zwei Lösungen für dieses Gleichungsproblem:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + E_{\mathbf{k}}) \pm \left[ \frac{1}{4}(E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} - E_{\mathbf{k}})^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{A.14})$$

Hierbei ist  $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = (\hbar^2/2m)|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$  die Energie der freien Elektronen. Unmittelbar am Zonenrand, das heißt für  $\mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{G}$ , ergibt sich eine Energieaufspaltung von

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_{\mathbf{G}}|. \quad (\text{A.15})$$

Um die effektive Masse der Elektronen zu berücksichtigen, muss Gleichung A.14 noch leicht modifiziert werden. Für den eindimensionalen Fall, für den  $G = 2\pi/a$  gilt, erhält

man damit schlussendlich

$$\begin{aligned}
 E(k)_\pm &= \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar^2}{2m_0m_{\text{eff}}} \left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0m_{\text{eff}}} k^2 \right) \\
 &\pm \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar^2}{2m_0m_{\text{eff}}} \left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0m_{\text{eff}}} k^2 \right)^2 + V_G \right]^{1/2},
 \end{aligned} \tag{A.16}$$

mit der Elektronenmasse  $m_0$ , der effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$ , der Gitterkonstante  $a$  und dem Potential  $V_G$ . In Abbildung A.1 ist die Energiedispersionskurve für ein eindimensionales Gitter dargestellt, die mit Hilfe von Gleichung A.16 für  $m_{\text{eff}} = 1$  berechnet wurde. Man erkennt das Aufspalten der Energieparabel des freien Elektrons am Rand der Brillouinzone mit der Größe  $2V_G$ . Die freien Parameter in Gleichung A.16 sind die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$ , die Gitterkonstante  $a$  und die Größe der Aufspaltung  $V_G$ . Durch Anpassung dieser Parameter an die experimentellen Daten der winkelabhängigen 2PPE-Messungen kann die Dispersion des Grenzflächenzustands gefittet werden.



## A.2 Modellierung der Wellenfunktionen für den Grenzflächenzustand

Für die Interpretation des Grenzflächenzustands wurde in Abschnitt 4.5 der Einfluss der PTCDA-Schicht auf die Wellenfunktion des Shockley-Oberflächenzustands untersucht. In diesem Anhang soll nun das Modell vorgestellt werden, mit dessen Hilfe die Rechnungen durchgeführt wurden.

Der Ausgangspunkt des Modells ist das sogenannte Chulkov-Potential [53, 110]. Es besteht aus einem eindimensionalen, parametrisierten, analytischen Potential und ist bekannt dafür, die Oberflächenzustände auf diversen Metallen mit hoher Genauigkeit zu beschreiben. Es besteht aus vier Teilen, die durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$V_1(z) = A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a_s} z\right), \quad z < D \quad (\text{A.17})$$

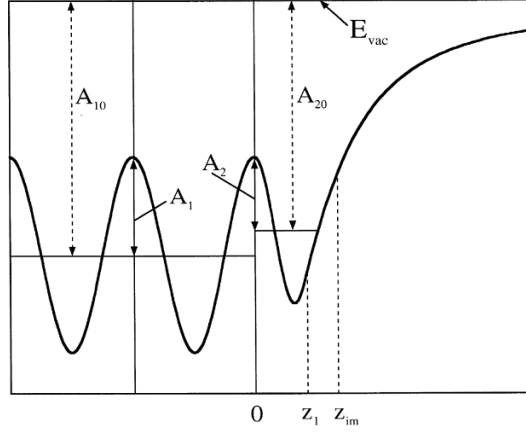
$$V_2(z) = -A_{20} + A_2 \cos[\beta(z - D)], \quad D < z < z_1 \quad (\text{A.18})$$

$$V_3(z) = A_3 \exp[-\alpha(z - z_1)], \quad z_1 < z < z_{\text{im}} \quad (\text{A.19})$$

$$V_4(z) = \frac{\exp[-\lambda(z - z_{\text{im}})] - 1}{4(z - z_{\text{im}})}, \quad z_{\text{im}} < z. \quad (\text{A.20})$$

Hier entspricht  $D$  der halben Breite des periodischen Films,  $a_s$  ist der Lagenabstand der Atome und  $z_{\text{im}}$  gibt die Position der sogenannten *image plane* an, also die Lage des Bildpotentials. Die Gleichungen A.17-A.20 besitzen zehn Parameter:  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_{20}$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $z_1$ ,  $\lambda$  und  $z_{\text{im}}$ , von denen aber nur vier unabhängig sind. Man wählt  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  und  $\beta$  als einstellbare Parameter. Die anderen sechs Parameter ergeben sich aus der Forderung, dass das Potential sowie die erste Ableitung überall stetig sein sollen. Der erste Term des Chulkov-Potentials (A.17) beschreibt das Verhalten des Festkörper-Potentials, das durch die oberste Lage der Atome begrenzt wird. Dieses Cosinus-Potential wird über  $A_1$  und  $A_{10}$  so angepasst, dass es das *sp*-Band des Metalls richtig wiedergibt. Die Grenzfläche zwischen dem Festkörper und dem Vakuum wird durch Gl. A.18 und A.19 beschrieben, wobei die Parameter  $A_2$  und  $\beta$  so gewählt sind, dass die energetische Lage des Oberflächenzustands und des ersten Bildpotentialzustands richtig wiedergegeben werden. Gl. A.20 beschreibt schlussendlich das Bildpotential, das über das Potential an der Grenzfläche an den Festkörper angekoppelt ist. Die Position der *image plane* ergibt sich automatisch aus den Gleichungen A.17-A.20, wenn die einstellbaren Parameter die Eigenschaften der elektronischen Struktur des Festkörpers und der Oberfläche wiedergeben. In Abbildung A.2 ist das Chulkov-Potential schematisch dargestellt.

Das Chulkov-Potential kann allerdings in dieser Form nur saubere Metalloberflächen beschreiben, das heißt nur die Grenzfläche zwischen einem Metall und dem Vakuum. Um den Einfluss der PTCDA-Schichten auf den Shockley-Oberflächenzustand zu beschreiben, muss das Chulkov-Potential nun so erweitert werden, dass eine



**Abb. A.2:** Schematische Darstellung des Chulkov-Potentials (aus [53]). Die durchgezogenen vertikalen Linien repräsentieren die Position der Atomlagen. Für Details siehe Text.

dielektrische Schicht auf der Metalloberfläche modelliert werden kann. Dabei wird die starke Kopplung der ersten Monolage vernachlässigt und nur eine schwache Kopplung der PTCDA-Schichten an das Metall angenommen. Die PTCDA-Schicht wird also einfach als ein polarisierbares, homogenes Medium betrachtet. Die Parameter, über die die PTCDA-Schicht charakterisiert wird, sind die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und das Affinitätsniveau  $E_A$ . Das modifizierte Chulkov-Potential erhält dadurch folgende Form:

$$V_1(z) = A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a_s}z\right), \quad z < D \quad (\text{A.21})$$

$$V_2(z) = -A_{20} + A_2 \cos[\beta(z - D)] + E_A, \quad D < z < z_1 \quad (\text{A.22})$$

$$V_3(z) = A_3 \exp[-\alpha(z - z_1)] + E_A, \quad z_1 < z < z_{\text{im}} \quad (\text{A.23})$$

$$V_4(z) = \frac{\exp[-\lambda(z - z_{\text{im}})] - 1}{4\varepsilon(z - z_{\text{im}})} + E_A, \quad z_{\text{im}} < z. \quad (\text{A.24})$$

Von den nun insgesamt zwölf Parametern wählt  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\beta$ ,  $\varepsilon$  und  $E_A$  als einstellbare Parameter. Für die sechs verbleibenden Parameter ergibt sich damit aus der Forderung, dass das Potential und die erste Ableitung stetig sein sollen:

$$z_1 = \frac{5\pi}{4\beta} \quad (\text{A.25})$$

$$A_{20} = A_2 - A_{10} - A_1 + E_A \quad (\text{A.26})$$

$$A_3 = -A_{20} + A_2 \cos(\beta z_1) \quad (\text{A.27})$$

$$\alpha = A_2 \sin(\beta z_1) \frac{\beta}{A_3} \quad (\text{A.28})$$

$$z_{\text{im}} = z_1 - \ln\left(-\frac{\alpha}{2A_3}\right) \frac{1}{\alpha} \quad (\text{A.29})$$

$$\lambda = -4\varepsilon A_3 \exp[-\alpha(z_{\text{im}} - z_1)]. \quad (\text{A.30})$$

Unter Verwendung dieses modifizierten Chulkov-Potentials besteht nun die Möglichkeit, eine polarisierbare Adsorbatschicht mit beliebiger Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und beliebigem Affinitätsniveau  $E_A$  zu modellieren. Um die Wellenfunktion des Shockley-Oberflächenzustands für eine solche Adsorbat/Metall-Schicht zu bestimmen, löst man, wie auch im Fall der sauberen Oberfläche, die eindimensionale Schrödinger-Gleichung durch eine numerische Simulation.

## A.3 Fit der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie

### Fit nach Anregung mit UV+UV-Pulsen

In diesem Anhang soll der Fit der in Abschnitt 5.3 diskutierten 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie ausführlich vorgestellt werden. Zunächst wird der Fit der mit UV+UV-Pulsen angeregten Spektren besprochen, bevor im Anschluss auch auf den Fit der mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen angeregten Spektren eingegangen wird.

In Abbildung A.3 sind die mit UV+UV-Pulsen angeregten 2PPE-Spektren für unterschiedliche Photonenenergien dargestellt. Um die Verschiebung der Molekülzustände fitten zu können, wird von jedem Spektrum ein Untergrund mittels einer gestreckten Exponentialfunktion der Form  $A \cdot e^{(t/\tau)^\beta}$  abgezogen (links). Nach der Subtraktion des Untergrunds wird das 2PPE-Spektrum mit vier Gaußpeaks der Form

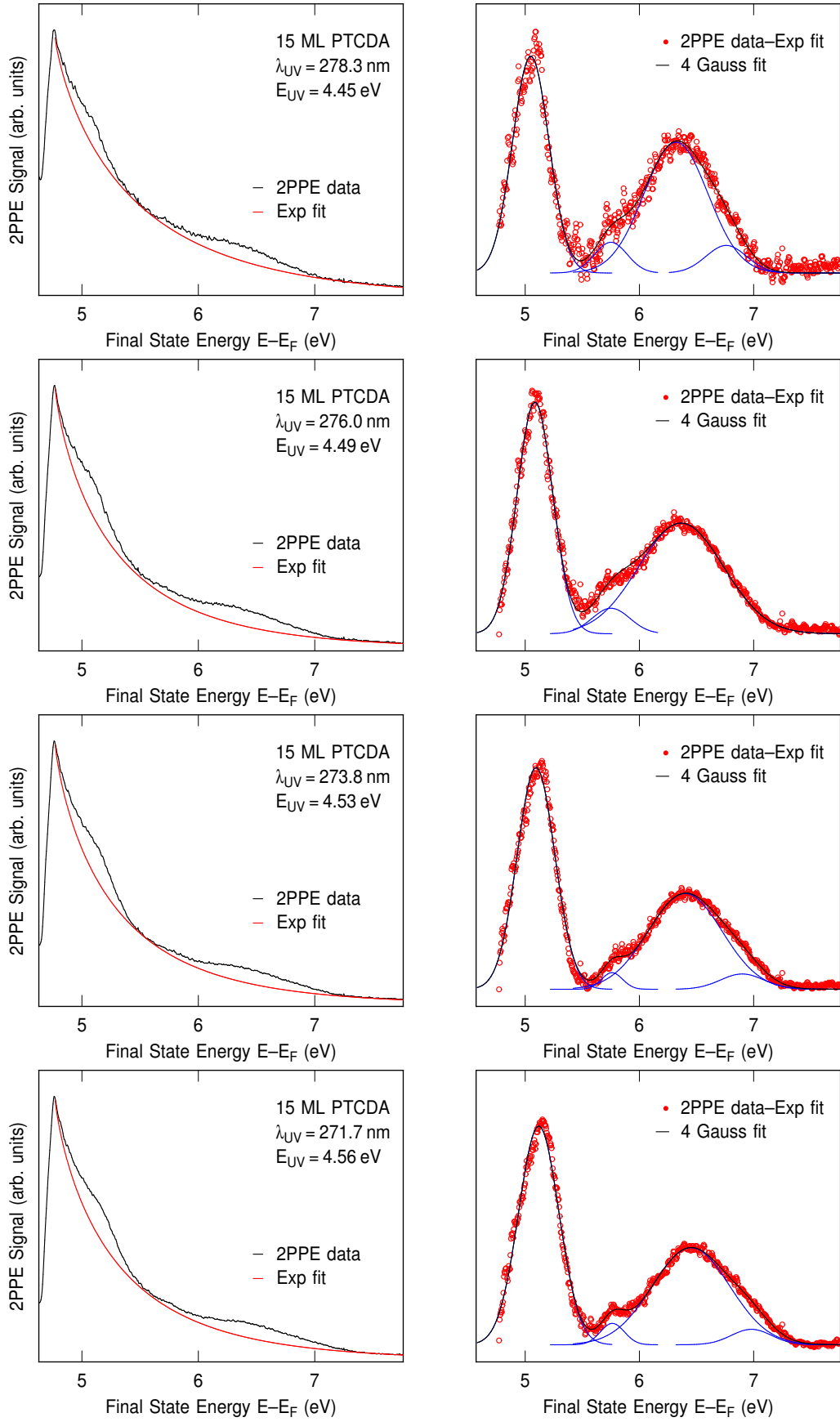
$$\sum_{i=1}^4 B_i \cdot e^{-(x-x_{si})^2 \cdot w_i} \quad (\text{A.31})$$

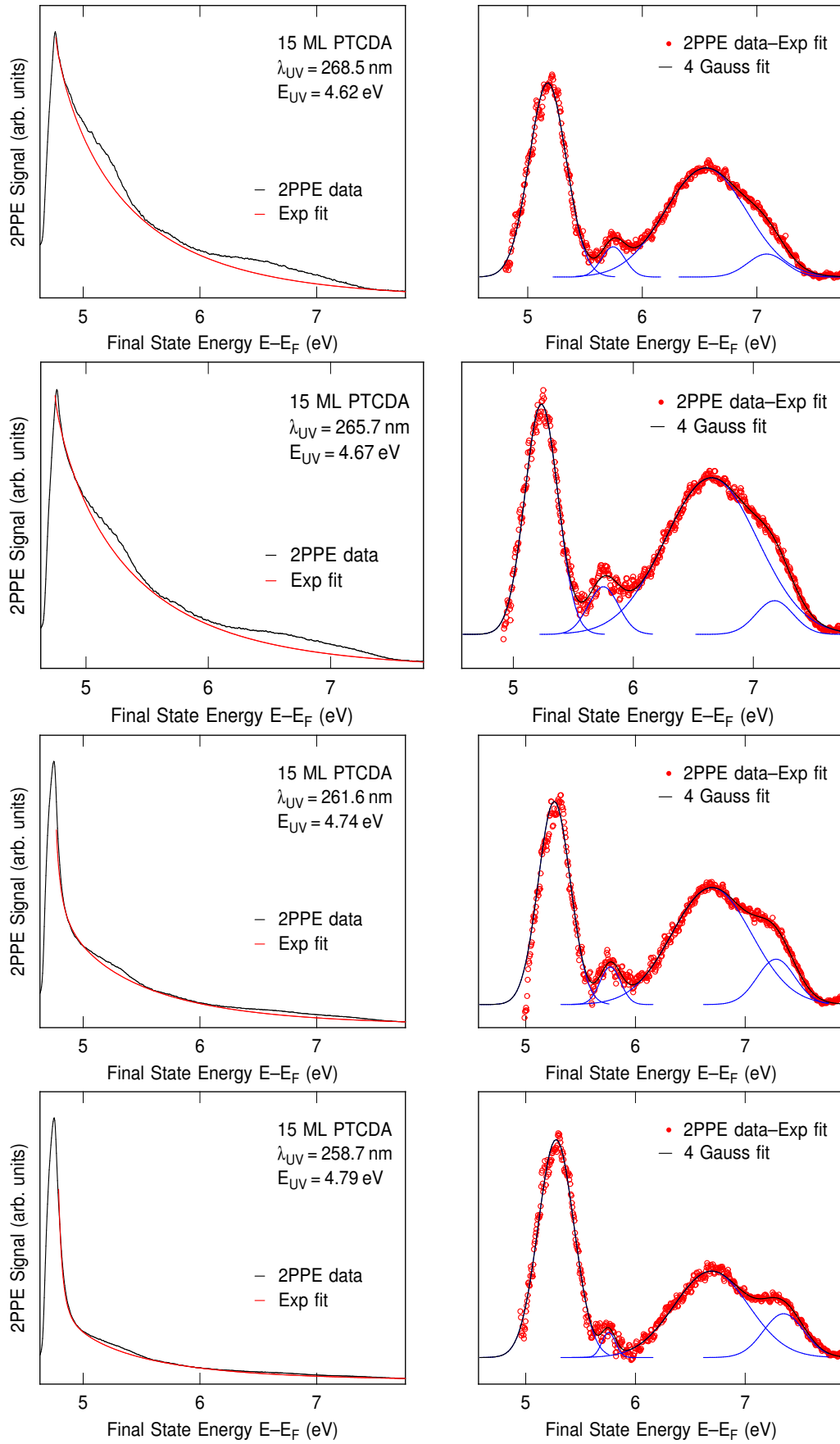
numerisch gefittet, wobei alle Parameter frei gelassen werden. Die Parameter, die für den jeweiligen Fit verwendet wurden, sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

$E_{\text{UV}}$ (eV)	Peak1			Peak2			Peak3			Peak4		
	$B_1$	$x_{s1}$	$w_1$	$B_2$	$x_{s2}$	$w_2$	$B_3$	$x_{s3}$	$w_3$	$B_4$	$x_{s4}$	$w_4$
4.45	1	5.049	19.6	0.14	5.75	24.5	0.60	6.320	6.4	0.13	6.76	16.0
4.49	1	5.085	20.7	0.11	5.75	18.4	0.48	6.365	3.6			
4.53	1	5.095	18.3	0.08	5.76	59.7	0.43	6.400	4.8	0.07	6.90	13.8
4.56	1	5.119	16.1	0.10	5.76	46.0	0.44	6.452	4.4	0.07	6.98	16.1
4.62	1	5.174	19.2	0.16	5.75	47.8	0.56	6.554	4.0	0.12	7.09	18.1
4.67	1	5.233	26.4	0.21	5.75	30.9	0.68	6.650	3.4	0.15	7.18	21.1
4.74	1	5.260	23.4	0.19	5.77	57.6	0.57	6.695	3.8	0.22	7.28	16.9
4.79	1	5.277	18.8	0.12	5.76	130	0.40	6.692	4.4	0.20	7.35	14.7
4.83	1	5.337	15.8	0.15	5.75	47.7	0.40	6.710	3.5	0.14	7.42	21.8

**Tab. A.1:** Auswertung der gefitteten 2PPE-Spektren nach Anregung mit UV+UV-Pulsen

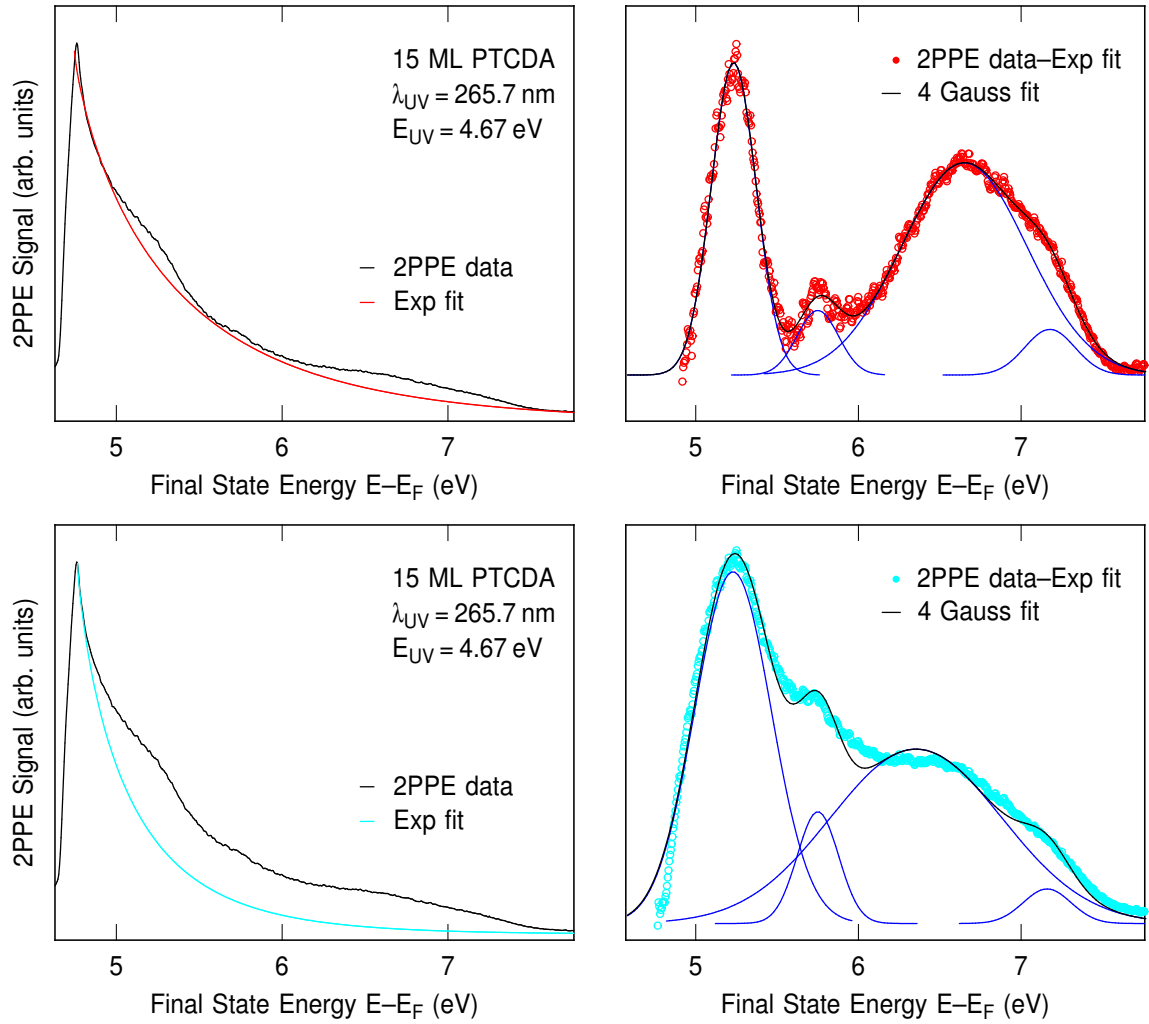
Die dadurch gewonnenen Fitkurven können die experimentellen Daten sehr gut beschreiben und sind in Abbildung A.3 jeweils rechts als durchgezogene Linie eingezeichnet. Eine ausführliche Diskussion und Zuordnung der einzelnen Peaks zu Molekülzuständen ist in Abschnitt 5.3 zu finden.





**Abb. A.3:** Fitkurven für die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach Anregung mit UV+UV-Pulsen

## Fehlerabschätzung des Untergrundsabzugs



**Abb. A.4:** Fitkurven für ein 2PPE-Spektrum nach Anregung mit UV+UV-Pulsen nach unterschiedlich großem Untergrundsabzug. Links sind jeweils die gemessenen 2PPE-Spektren samt exponentiellem Untergrund dargestellt und rechts das subtrahierte Spektrum samt Gaußfit. Oben mit dem möglichst eng an die experimentellen Daten angepassten exponentiellen Untergrund und unten mit einem deutlich geringeren Untergrund.

Der gewählte Untergrund, der von den gemessenen 2PPE-Spektren abgezogen wird, hat einen Einfluss auf die energetische Lage und Breite der gefitteten Gaußpeaks. Der daraus resultierende Fehler soll in diesem Abschnitt abgeschätzt werden. Beispielhaft ist dies in Abbildung A.4 dargestellt. Dort ist der Einfluss auf die Fitkurven für zwei unterschiedliche Untergrundsabzüge gezeigt. Für den oberen Fall wurde ein exponentieller Untergrund verwendet, der möglichst eng an die gemessenen Daten angepasst wurde. Dadurch erreicht man nach Subtraktion des Untergrunds von den experimentellen Daten eine scharfe Peakstruktur in den Differenzdaten, die sich gut

mit vier Gaußpeaks beschreiben lässt (vgl. Abbildung A.4 rechts oben). Aus diesem Grund wurde für die Auswertung der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit der Photonenenergie diese Methode verwendet. Verwendet man einen kleineren Untergrund, dargestellt im unteren Teil von Abbildung A.4, so ist die Struktur der Differenzdaten deutlich schlechter. Die Differenzdaten für den schwächeren Untergrund wurden nun ebenfalls mit Hilfe von vier Gaußpeaks gefittet. Dabei ist die Breite der Peaks 2 und 4 im Fit eingeschränkt, um die oben gezeigte scharfe Struktur der Peaks zu berücksichtigen. Der kleinere Untergrundsabzug führt zu einer Verbreiterung der Gaußpeaks und zu einer leichten energetischen Verschiebung. Generell kann der Fit die experimentellen Daten schlechter beschreiben. Der Einfluss auf Peak1 ist am geringsten und für Peak 3 am größten. Der Peak wird durch den kleineren Untergrund deutlich breiter und schiebt deutlich zu kleineren Energien. Die energetische Lage ändert sich durch den kleineren Untergrund für Peak 1 nur um  $\sim 20$  meV, für Peak 2 um  $\sim 30$  meV, für Peak 3 um  $\sim 300$  meV und für Peak 4 um  $\sim 40$  meV. Die Zuordnung der Peaks in besetzte und unbesetzte Zustände, sowie Endzustände über dem Vakuumniveau wird durch den Untergrundsabzug allerdings nicht beeinflusst. Somit bewirkt der Untergrundsabzug nur eine Unsicherheit in der energetischen Lage der einzelnen Zustände. Für Peak 1, der dem LUMO der PTCDA Multilage zugeordnet werden kann, ist dieser Fehler aber am kleinsten. Das heißt, die mit Hilfe der 2PPE bestimmte Exzitonen-Bindungsenergie (vgl. Abschnitt 5.3) ist nur gering fehlerbehaftet.

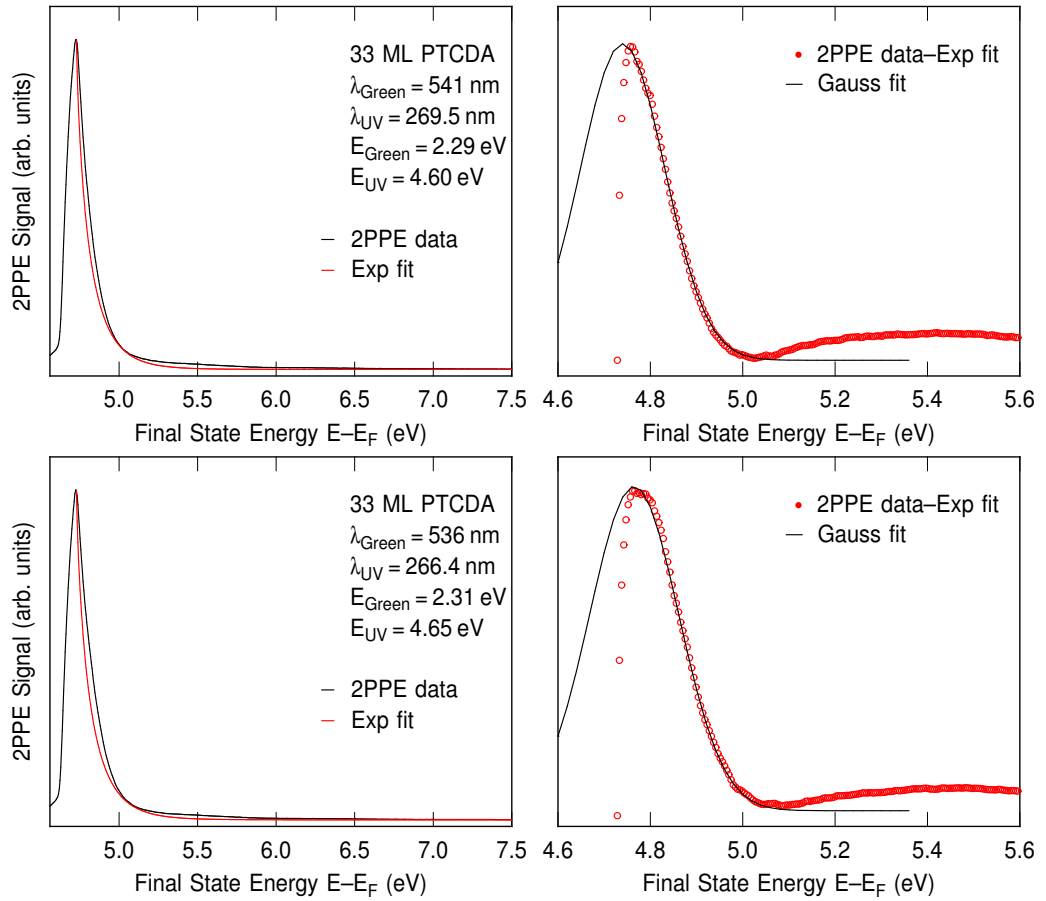
### Fit nach Anregung mit UV- und Grün-Pulsen

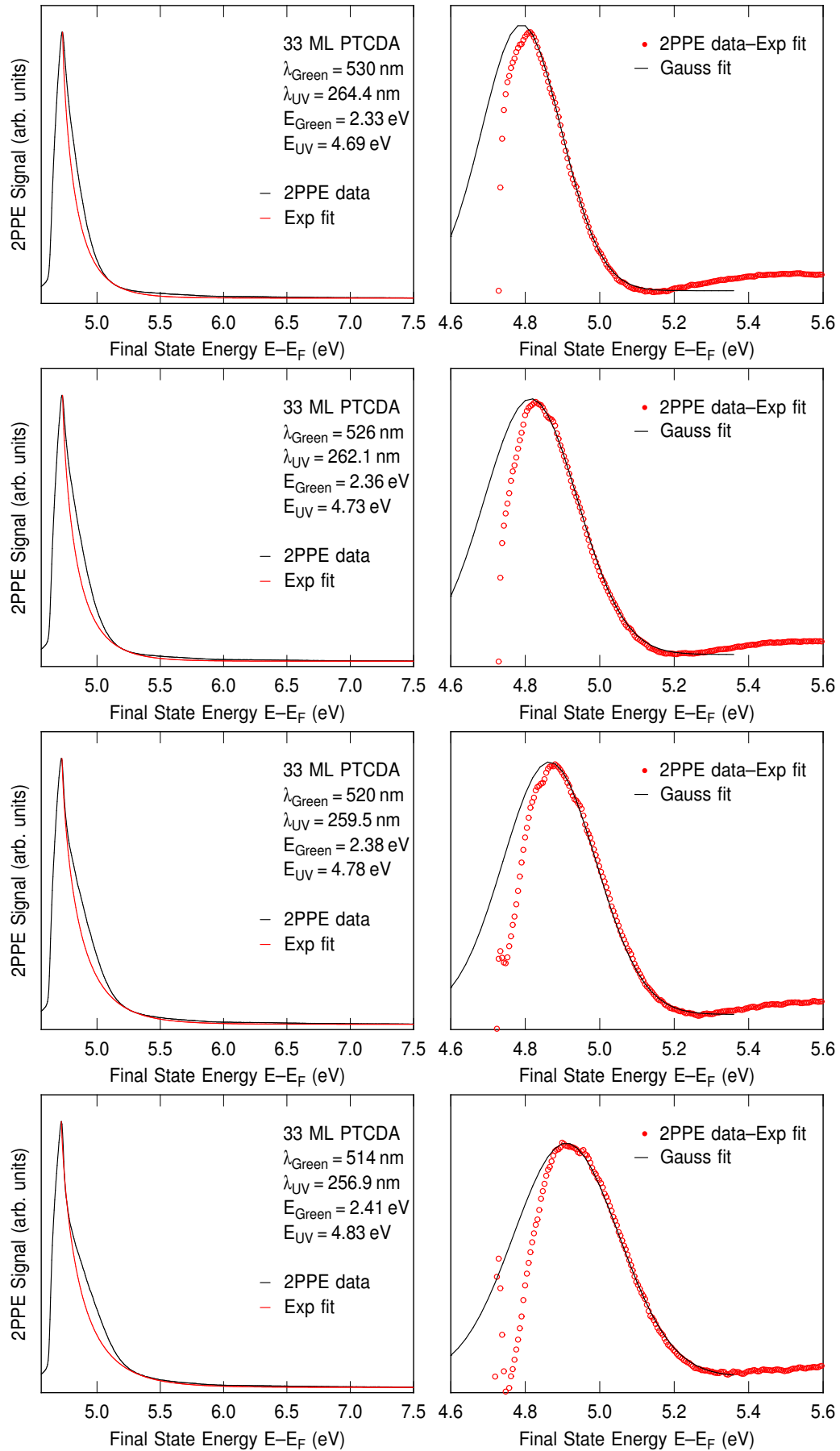
Für den Fit der 2PPE-Spektren nach Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen wurde dieselbe Vorgehensweise wie für die nur mit UV-Pulsen angeregten Spektren verwendet. Zunächst wurde mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunktion ein Untergrund abgezogen und das verbleibende Spektrum anschließend mit einer Gaußfunktion gefittet. In Abbildung A.5 sind die auf diese Weise gefitteten 2PPE-Spektren für eine PTCDA-Bedeckung von 33 ML dargestellt. Links sind jeweils die ursprünglichen 2PPE-Spektren sowie der exponentielle Untergrund gezeigt, während rechts die 2PPE-Spektren nach Abzug des Untergrund zu sehen sind. Man erkennt, dass der dadurch entstehende Peak eine stark asymmetrische Form besitzt und von der Vakuumkante abgeschnitten scheint. Für größere Photonenenergien schiebt der Peak immer mehr von der Kante weg, wodurch seine Form immer gaußförmiger wird. Die einzelnen Peaks wurden mit einer Gaußfunktion (Gl. A.31) gefittet, wobei der Fit so angepasst wurde, dass die rechte Flanke der Peaks durch die Gaußfunktion gut beschrieben wurde. Die für die einzelnen Fits verwendeten Parameter sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Die Verschiebung des Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie wird in Abschnitt 5.3.2 diskutiert.



$E_{\text{Green}}$ (eV)	$E_{\text{UV}}$ (eV)	Peak1		
		$B_1$	$x_{s1}$	$w_1$
2.29	4.60	1	4.740	60.0
2.31	4.65	1	4.765	54.0
2.33	4.69	1	4.790	44.0
2.36	4.73	1	4.815	32.0
2.38	4.78	1	4.865	32.0
2.41	4.83	1	4.910	25.0

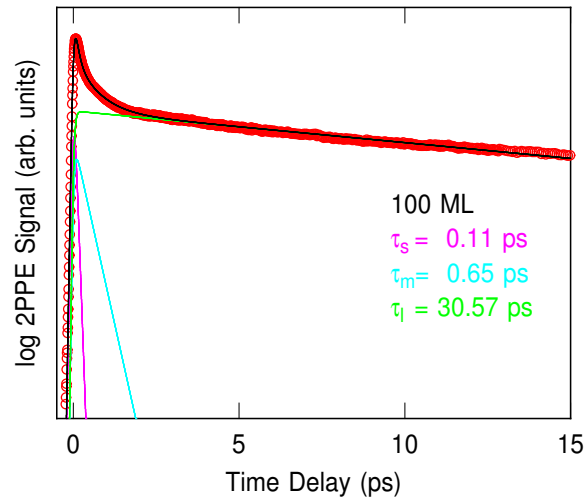
**Tab. A.2:** Auswertung der gefitteten 2PPE-Spektren nach Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen





**Abb. A.5:** Fitkurven für die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach Anregung mit zeitlich überlappenden UV- und Grün-Pulsen.

## A.4 Fit der zeitabhängigen 2PPE-Spektren



**Abb. A.6:** Beispielhafter Fit eines zeitabhängigen 2PPE-Spektrums für 100 ML PTCDA, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die für den Fit verwendeten drei exponentiellen Zerfälle sind farbig eingezeichnet. Die daraus resultierende Fitkurve (schwarz) kann die zeitliche Entwicklung des 2PPE-Signals sehr gut beschreiben.

Die in Abschnitt 5.4 vorgestellten zeitabhängigen 2PPE-Spektren zeigen eine multi-exponentielle Zerfallsdynamik. Um die zeitabhängigen 2PPE-Spektren mit Hilfe einer Fitfunktion beschreiben zu können, sind mindestens drei exponentielle Zerfälle nötig. Die für den Fit der experimentellen Daten verwendete Funktion hat die Form:

$$y(t) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{t-t_{shift}}{\tau_r}}} \cdot \left( A_s e^{-\frac{t-t_{shift}}{\tau_s}} + A_m e^{-\frac{t-t_{shift}}{\tau_m}} + A_l e^{-\frac{t-t_{shift}}{\tau_l}} \right). \quad (\text{A.32})$$

Dabei gibt  $\tau_r$  die Anstiegszeit des 2PPE-Signals an.  $\tau_s$ ,  $\tau_m$  und  $\tau_l$  geben die unterschiedlich schnellen exponentiellen Zerfallszeiten an und  $A_s$ ,  $A_m$  und  $A_l$  beschreiben die Intensitäten der drei Beiträge. Die Indizes  $s$ ,  $m$  und  $l$  stehen dabei für den schnellen, den mittleren und den langsamen Beitrag. In Abbildung A.6 ist beispielhaft ein zeitabhängiges 2PPE-Spektrum für eine PTCDA-Bedeckung von 100 ML, aufgenommen bei Raumtemperatur, dargestellt. Die drei unterschiedlichen Beiträge für die Fitkurve sind farbig abgebildet, während der daraus resultierende Gesamtfit schwarz eingezeichnet ist. Man erkennt deutlich, dass sich die zeitliche Entwicklung des 2PPE-Signals damit gut beschreiben lässt.

In Tabelle A.3 sind die Parameter zusammengefasst, die für den Fit der zeitabhängigen bei Raumtemperatur gemessenen 2PPE-Spektren verwendet wurden. Analog dazu sind in Tabelle A.4 die Parameter für die Messungen bei Stickstofftemperatur zusammengefasst.

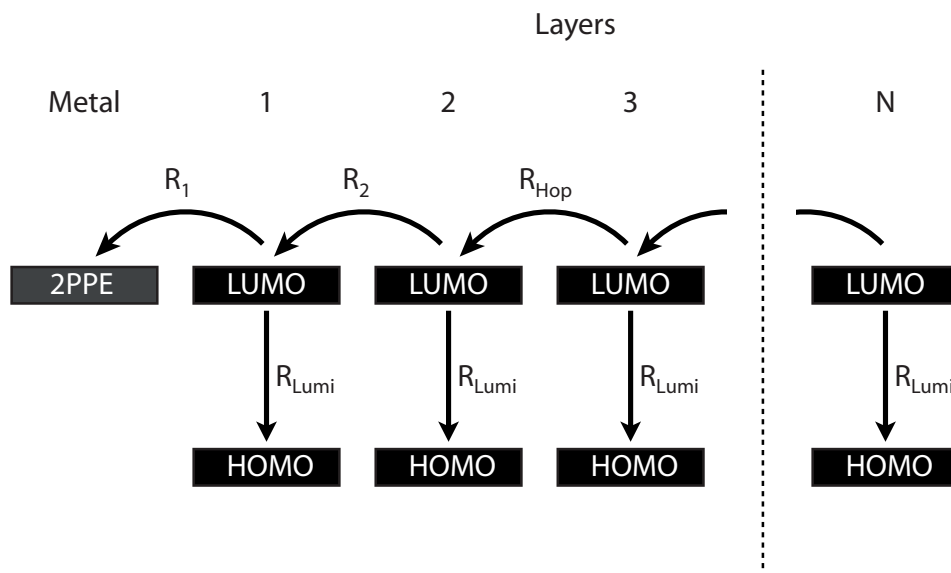
Bedeckung (ML)	$\tau_r$ (fs)	$A_s$	$\tau_s$ (fs)	$A_m$	$\tau_m$ (ps)	$A_l$	$\tau_l$ (ps)
3	22.3	0.989	70.6	0.192	0.07	0.028	0.49
5	21.7	1.166	89.2	0.156	0.44	0.013	4.46
6	21.2	0.862	84.1	0.240	0.48	0.032	7.76
8	21.5	0.785	104.7	0.280	0.69	0.064	11.88
12	22.9	1.034	100.5	0.518	0.91	0.211	16.53
15	21.2	0.707	96.3	0.355	1.01	0.225	21.29
18	22.6	0.609	99.2	0.297	0.98	0.215	18.98
25	26.7	0.876	110.5	0.447	1.02	0.286	26.65
33	33.8	0.477	223.7	0.285	2.10	0.362	25.61
100	36.7	0.701	105.9	0.362	0.65	0.480	30.57

**Tab. A.3:** Verwendete Fitparameter für die zeitabhängigen 2PPE-Spektren gemessen bei  $T = 300$  K.

Bedeckung (ML)	$\tau_r$ (fs)	$A_s$	$\tau_s$ (fs)	$A_m$	$\tau_m$ (ps)	$A_l$	$\tau_l$ (ps)
5	24.4	1.641	89.9	0.101	0.59	0.002	14.24
6	25.9	1.571	90.9	0.146	0.80	0.039	14.68
8	22.1	1.309	108.1	0.173	0.98	0.096	20.0
18	23.5	1.097	99.7	0.271	1.15	0.232	35.25
25	30.8	0.892	130.0	0.354	1.45	0.246	66.03
33	22.1	1.122	75.6	0.281	1.14	0.213	63.00
100	32.1	0.926	143.9	0.316	1.98	0.246	93.82

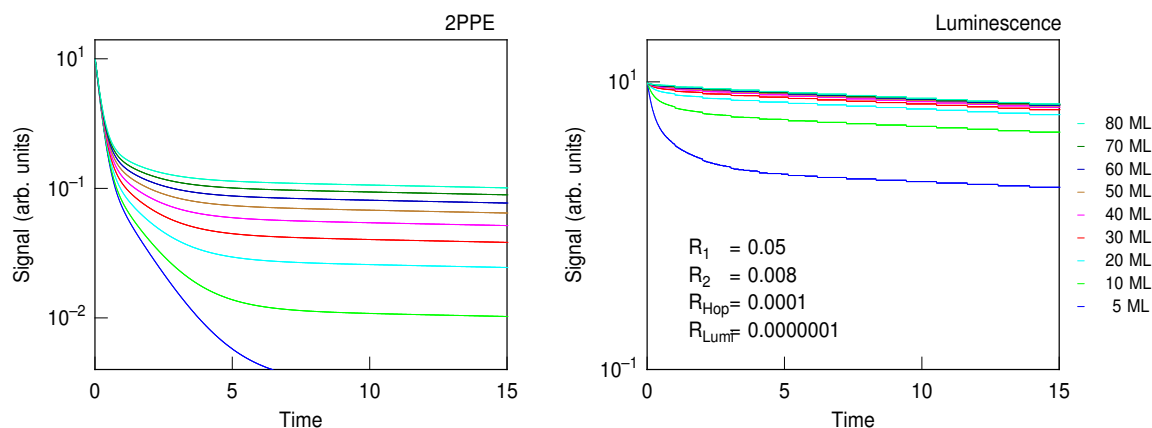
**Tab. A.4:** Verwendete Fitparameter für die zeitabhängigen 2PPE-Spektren gemessen bei  $T = 85$  K.

## A.5 Modellierung der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren



**Abb. A.7:** Modell zur Simulation der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren

Die in Abschnitt 5.1 und 5.4 vorgestellten zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren wurden mit Hilfe eines einfachen Modells simuliert, welches in Abbildung A.7 schematisch skizziert ist. In diesem Modell werden die einzelnen PTCDA-Schichten durch zwei Zustände charakterisiert, in denen sich ein Elektron befinden kann: das HOMO und das LUMO. In der Startkonfiguration des Modells befinden sich alle Elektronen gleichverteilt über alle Schichten im LUMO des Moleküls. Damit wird der Zustand nach erfolgter intramolekularer Anregung durch einen Laserpuls simuliert. Für die Elektronen im LUMO gibt es nun zwei Möglichkeiten. Sie können einerseits mit der Rate  $R_{Lumi}$  in den HOMO zurückfallen, wodurch die Lumineszenz beschrieben wird. Andererseits können sie zum nächsten Nachbarn springen mit der Rate  $R_{Hop}$ , womit der Transport der Elektronen in den PTCDA-Schichten beschrieben wird. In dem Modell ist die Transportrate in allen PTCDA-Schichten gleich, mit Ausnahme der ersten beiden Schichten. Für die erste und zweite Schicht werden die größeren Raten  $R_1$  und  $R_2$  verwendet, die die stärkere Kopplung an das Metall berücksichtigen. Die zeitabhängige PL-Intensität wird in dem Modell einfach über die Anzahl an Elektronen bestimmt, die für jeden Zeitschritt in allen Schichten in das HOMO zurückfallen. Für die zeitabhängige 2PPE-Intensität wird die Annahme gemacht, dass nur Elektronen, die von der ersten Schicht ins Metall zerfallen, zum 2PPE-Signal beitragen. Die 2PPE-Intensität bestimmt sich damit aus der Anzahl an Elektronen, die für jeden Zeitschritt mit der Rate  $R_1$  ins Metall wandern. Für die unterschiedlichen Raten wird die Annahme gemacht, dass  $R_1 > R_2 > R_{Hop} \gg R_{Lumi}$ . Damit wird berücksich-



**Abb. A.8:** Beispiel für die zeitabhängige 2PPE- und PL-Modellierung für unterschiedliche PTCDA-Schichtdicken. Links sind die Ergebnisse für die 2PPE und rechts für die PL dargestellt. Die für die Modellierung verwendeten Raten sind im rechten Bild angegeben.

tigt, dass die Lumineszenz auf einer deutlich längeren Zeitskala abläuft als die 2PPE. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Raten kann die Anzahl der PTCDA-Schichten variiert werden, um die Schichtdickenabhängigkeit der Lebensdauermessungen zu untersuchen. Die unterschiedlichen Raten werden dabei so angepasst, dass sie die experimentellen Daten möglichst gut beschreiben können. In Abbildung A.8 ist beispielhaft eine Modellierung der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren für unterschiedliche PTCDA-Schichtdicken gezeigt. Das Modell liefert für die 2PPE-Spektren einen multi-exponentiellen Zerfall und eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke. Für die Lumineszenz liefert das Modell keine sehr starke Abhängigkeit von der Schichtdicke, da für die Lumineszenz nur eine feste Zerfallsrate verwendet wurde. In Abschnitt 5.4.1 sind die mit Hilfe des hier vorgestellten Modells simulierten zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren dargestellt und diskutiert.

# Literaturverzeichnis

- [1] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, Surf. Sci. **600**, 1240 (2006).
- [2] M. Jung, U. Baston, G. Schnitzler, M. Kaiser, J. Papst, T. Porwol, H. J. Freud, and E. Umbach, J. Mol. Struc. **293**, 293 (1993).
- [3] E. Umbach, K. Glockler, and M. Sokolowski, Surf. Sci. **404**, 20 (1998).
- [4] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske, and E. Umbach, Chem. Phys. Lett. **371**, 548 (2003).
- [5] M. Schneider, E. Umbach, and M. Sokolowski, Chem. Phys. **325**, 185 (2006).
- [6] E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R. Li, and A. Soukopp, Phys. Status Solidi B-Basic Res. **192**, 389 (1995).
- [7] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **63**, 565 (1996).
- [8] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt, and W. D. Schneider, Surf. Sci. **405**, 1 (1998).
- [9] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, and A. Kahn, Chem. Phys. Lett. **360**, 47 (2002).
- [10] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski, Surf. Sci. **573**, 359 (2004).
- [11] B. Krause, A. C. Durr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, and D. Smilgies, Phys. Rev. B **66**, 235404 (2002).
- [12] S. R. Forrest, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).
- [13] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Scholl, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, Phys. Rev. Lett. **100**, 136103 (2008).
- [14] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfig, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, Phys. Rev. Lett. **94**, 036106 (2005).

- [15] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, *Nature* **444**, 350 (2006).
- [16] F. S. Tautz, *Prog. Surf. Sci.* **82**, 479 (2007).
- [17] M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, *Nature* **425**, 602 (2003).
- [18] A. Yang, S. T. Shipman, S. Garrett-Roe, J. Johns, M. Strader, P. Szymanski, E. Muller, and C. Harris, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2506 (2008).
- [19] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 354 (2000).
- [20] H. Yamane and S. Kera, *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (2003).
- [21] M. Rohleder, W. Berthold, J. Güdde, and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017401 (2005).
- [22] C. B. Harris, N. H. Ge, R. L. Lingle, J. D. McNeill, and C. M. Wong, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 711 (1997).
- [23] X. Y. Zhu, *Surf. Sci. Rep.* **56**, 1 (2004).
- [24] P. S. Kirchmann, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, and M. Wolf, *New J. Phys.* **7**, 1 (2005).
- [25] S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1931 (1999).
- [26] J. Güdde and U. Höfer, *Progr. Surf. Sci.* **80**, 49 (2005).
- [27] H. Hertz, *Ann. Phys.-Berlin* **33**, 983 (1887).
- [28] W. Hallwachs, *Ann. d. Phys.* **33**, 301 (1888).
- [29] A. Einstein, *Ann. Phys.-Berlin* **17**, 132 (1905).
- [30] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, and D. Velic, *Phys. Rev. B* **59**, 5926 (1999).
- [31] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Quantenmechanik*, 2nd ed. (Walter de Gruyter, Reinbek, 1999).
- [32] A. Groß, *Theoretical Surface Science - A Microscopic Perspective* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003).
- [33] R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1983).
- [34] T. Meier, P. Thomas, and S. W. Koch, *Coherent Semiconductor Optics. From Basic Concepts to Nanostructure Applications*, 1st ed. (Springer, Berlin, 2006), schubert 11/07.



- [35] T. Klamroth, P. Saalfrank, and U. Höfer, Phys. Rev. B **64**, 035420 (2001).
- [36] K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, T. Fauster, and P. G. Reinhard, Phys. Rev. B **65**, 075104 (2002).
- [37] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamental, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [38] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, 1st ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [39] A. S. Davydov, J. Exp. Theor. Phys. USSR **18**, 210 (1948).
- [40] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 1997).
- [41] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, 1996).
- [42] V. M. Agranovic and A. A. Zakhidov, Chem. Phys. Lett. **50**, 278 (1977).
- [43] E. M. Cole and H. M. Cohen, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969).
- [44] V. B. Shikin, Sov. Phys. JETP **31**, 936 (1970).
- [45] C. C. Grimes and T. R. Brown, Phys. Rev. Lett. **32**, 280 (1974).
- [46] P. M. Echenique and J. B. Pendry, Journal of Physics C-Solid State Physics **11**, 2065 (1978).
- [47] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik, Phys. Rev. Lett. **52**, 1919 (1984).
- [48] D. Straub and F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **52**, 1922 (1984).
- [49] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [50] N. V. Smith, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
- [51] N. Memmel, Surf. Sci. Rep. **32**, 93 (1998).
- [52] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. Chulkov, and V. M. Silkin, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **126**, 163 (2002).
- [53] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and A. Rubio, Chem. Phys. **251**, 1 (2000).

- [54] J. Osma, I. Sarria, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **59**, 10591 (1999).
- [55] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Science* **277**, 1480 (1997).
- [56] K. Schubert, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [57] M. Marks, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [58] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. H. Fausterd, A. Goldmann, and U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
- [59] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, and P. M. Echenique, *Chem. Rev.* **106**, 4160 (2006).
- [60] G. Fuster, J. M. Tyler, N. E. Brener, J. Callaway, and D. Bagayoko, *Phys. Rev. B* **42**, 7322 (1990).
- [61] W. Shockley, *Physical Review* **56**, 317 (1939).
- [62] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, and N. Karl, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **55**, 123 (1999).
- [63] A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, and T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **55**, 476 (1984).
- [64] M. Mobus, N. Karl, and T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **116**, 495 (1992).
- [65] D. Y. Zang, F. F. So, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 823 (1991).
- [66] M. Rohlfing, R. Temirov, and F. S. Tautz, *Phys. Rev. B* **76**, 115421 (2007).
- [67] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing, and F. S. Tautz, *Phys. Rev. B* **74**, 041402 (2006).
- [68] M. Jung, U. Baston, G. Schnitzler, M. Kaiser, J. Papst, T. Porwol, H. J. Freund, and E. Umbach, *J. Mol. Struct.* **293**, 239 (1993).
- [69] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, *New J. Phys.* **6**, 1 (2004).
- [70] S. Picozzi, A. Pecchia, M. Gheorghe, A. D. Carlo, P. Lugli, B. Delley, and M. Elster, *Phys. Rev. B* **68**, 195309 (2003).
- [71] R. Rurali, N. Lorente, and P. Ordjeon, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 209601 (2005).

- [72] S. X. Du, H. J. Gao, C. Seidel, L. Tsetseris, W. Ji, H. Kopf, L. F. Chi, H. Fuchs, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 156105 (2006).
- [73] F. S. Tautz, M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, and E. Umbach, *Phys. Rev. B* **65**, 125405 (2002).
- [74] L. Kilian, Dissertation, Universität Würzburg, 2002.
- [75] I. Chizhov, A. Kahn, and G. Scholes, *J. Cryst. Growth* **208**, 449 (2000).
- [76] M. Wewer and F. Stienkemeier, *J. Chem. Phys.* **120**, 1239 (2004).
- [77] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *Chem. Phys.* **210**, 1 (1996).
- [78] M. Schneider, E. Umbach, and M. Sokolowski, *Chem. Phys.* **325**, 185 (2006).
- [79] M. Leonhardt, O. Mager, and H. Port, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 24 (1999).
- [80] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V. M. Agranovich, and K. Leo, *Chem. Phys.* **258**, 73 (2000).
- [81] I. Vragovic and R. Scholz, *Phys. Rev. B* **68**, 155202 (2003).
- [82] W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Phys. Rev. B* **69**, 155431 (2004).
- [83] V. Shklover, F. S. Tautz, R. Scholz, S. Sloboshanin, M. Sokolowski, J. A. Schaefer, and E. Umbach, *Surf. Sci.* **454**, 60 (2000).
- [84] G. Chiarotti, *Physics of solid surfaces - electronic and vibrational properties*, 1st ed. (Springer, Berlin, 1994).
- [85] H. Vazquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Perez, and A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 107 (2004).
- [86] W. Berthold, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [87] M. Rohleder, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [88] *PHOIBOS Hemispherical Energy Analyzer Series 1.6.3, Manual*, SPECS, Berlin, 2003.
- [89] *Application of the PHOIBOS lens modes, Manual*, SPECS, Berlin.
- [90] *PHOIBOS CCD Imaging Detector 1.9, Manual*, SPECS, Berlin, 2003.
- [91] *User's Guide to Shamrock, Manual*, Andor Technology, Belfast.

- [92] *A User's Guide to the Andor iStar, Manual*, Andor Technology, Belfast.
- [93] N. Pontius, V. Sametoglu, and H. Petek, Phys. Rev. B **72**, 115105 (2005).
- [94] I. L. Shumay, U. Höfer, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, Phys. Rev. B **58**, 13974 (1998).
- [95] A. G. Borisov, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **73**, 073402 (2006).
- [96] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, Phys. Rev. B **57**, 12812 (1998).
- [97] S. Ogawa and H. Petek, Surf. Sci. **358**, 585 (1996).
- [98] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, USA, 1983).
- [99] A. C. Thomson and D. Vaughan, *X-Ray Data Booklet* (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, USA, 2001).
- [100] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, Phys. Rev. B **33**, 5241 (1986).
- [101] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos, and R. Pascal, Chem. Phys. Lett. **327**, 181 (2000).
- [102] S. Krause, M. B. Casu, A. Scholl, and E. Umbach, New J. Phys. **10**, 085001 (2008).
- [103] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, and H. E. Katz, J. Appl. Phys. **81**, 6804 (1997).
- [104] S. R. Forrest, J. Phys.-Condes. Matter **15**, S2599 (2003).
- [105] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hufner, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001).
- [106] T. Andreev, I. Barke, and H. Hövel, Phys. Rev. B **70**, 205426 (2004).
- [107] F. Forster, S. Hufner, and F. Reinert, J. Phys. Chem. B **108**, 14692 (2004).
- [108] M. Becker, S. Crampin, and R. Berndt, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **88**, 555 (2007).
- [109] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **88**, 056805 (2002).
- [110] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).

- [111] R. L. Lingle, N. H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill, and C. B. Harris, Chem. Phys. **205**, 191 (1996).
- [112] A. Garcia-Lekue, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Liebsch, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **68**, 045103 (2003).
- [113] K. F. Braun and K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **88**, 096801 (2002).
- [114] L. Vitali, P. Wahl, M. A. Schneider, K. Kern, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, Surf. Sci. **523**, L47 (2003).
- [115] H. Jensen, J. Kröger, and R. Berndt, Phys. Rev. B **71**, 155417 (2005).
- [116] M. Bauer, S. Pawlik, and M. Aeschlimann, Phys. Rev. B **60**, 5016 (1999).
- [117] A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, A. K. Kazansky, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **86**, 488 (2001).
- [118] C. Gahl, K. Ishioka, Q. Zhong, A. Hotzel, and M. Wolf, Faraday Discuss. **117**, 191 (2000).
- [119] M. Schneider, Dissertation, Julius-Maximilian-Universität, 2002.
- [120] A. Y. Kobitski, G. Salvan, H. P. Wagner, and D. Zahn, Appl. Surf. Sci. **179**, 209 (2001).
- [121] A. Y. Kobitski, R. Scholz, I. Vragovic, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn, Phys. Rev. B **66**, 153204 (2002).
- [122] A. Y. Kobitski, R. Scholz, D. R. T. Zahn, and H. P. Wagner, Phys. Rev. B **68**, 155201 (2003).
- [123] S. Komolov, Y. G. Aliaev, N. Potyupkin, and I. Buzin, Technical Physics **50**, 213 (2005).
- [124] S.R.Forrest, M. Kaplan, and P. Schmidt, J. Appl. Phys. **55**, 1492 (1984).
- [125] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer Verlag, Berlin, 2001).



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Anregungsprozesse 2PPE . . . . .	6
2.2	Photoemissions-Schemata zur Photoemission aus dem Volumen und an der Oberfläche . . . . .	8
2.3	Anregungsschema für Blochgleichungen . . . . .	9
2.4	Termschema eines organischen Moleküls mit Singulett- und Triplett-System . . . . .	13
2.5	Schema verschiedener Exzitonenmodelle . . . . .	14
2.6	Bildpotentialzustände an Metalloberflächen . . . . .	16
2.7	Volumenbandstruktur von Ag(111) . . . . .	18
2.8	Oberflächenbandstruktur von Ag(111) . . . . .	19
2.9	Skizze des PTCDA Moleküls . . . . .	20
2.10	Einheitszelle des PTCDA-Kristalls . . . . .	21
2.11	STM Aufnahme von PTCDA/Ag(111) . . . . .	23
2.12	Bindungsmodell PTCDA/Ag(111) . . . . .	24
2.13	DFT-LDA Rechnungen für PTCDA/Ag(111) . . . . .	25
2.14	AFM-Aufnahmen PTCDA/Ag(111) . . . . .	27
2.15	TPD-Messungen von PTCDA/Ag(111) . . . . .	28
2.16	Schematische Darstellung der Wachstumsprozesse für PTCDA/Ag(111) . . . . .	29
2.17	PL- und PLE-Spektren von PTCDA/Ag(111) . . . . .	31
2.18	Schematische Darstellung der Exzitonen-Bandstruktur und exzitoni-schen Prozesse in PTCDA . . . . .	32
2.19	Elektronische Zustände für PTCDA/Ag(111) . . . . .	34
3.1	Schemazeichnung der Präparationskammer . . . . .	35
3.2	Manipulatorkopf und Molekularverdampfer . . . . .	36
3.3	UHV-Kammer und Lasersystem ZAPES II . . . . .	38
3.4	UHV-Kammer und Lasersystem ZAPES . . . . .	41
3.5	2PPE Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche . . . . .	44
3.6	Zeitabhängige Messung der Lebensdauern für $n = 1$ und $n = 2$ . . . . .	45
3.7	2PPE Spektrum der sauberen Ag(111)-Oberfläche für unterschiedliche Pump-Probe-Delays . . . . .	46
3.8	Zeitaufgelöste Quantenschwebungs-Messungen . . . . .	47

3.9	Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildpotentialzustände und Bildpotentialresonanzen auf Ag(111) . . . . .	48
3.10	LEED Aufnahme von Ag(111) und PTCDA/Ag(111) . . . . .	50
3.11	XPS-Spektren für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen . . . . .	52
4.1	Austrittsarbeitsänderung durch PTCDA . . . . .	54
4.2	Identifikation des Grenzflächenzustands . . . . .	56
4.3	Verschiebung des Grenzflächenzustands in Abhängigkeit der Photonenenergie . . . . .	57
4.4	Abhängigkeit der Intensität des Grenzflächenzustands als Funktion der PTCDA-Bedeckung . . . . .	58
4.5	Winkelaufgelöste 2PPE-Messung für 1ML PTCDA . . . . .	59
4.6	Winkelaufgelöste 2PPE-Messung für 2 und 3 ML PTCDA . . . . .	60
4.7	Auswertung der Dispersionsmessungen für 1,2 und 3 ML PTCDA . . . . .	61
4.8	Dispersionsmessungen des Grenzflächenzustands an der ZAPES . . . . .	62
4.9	Gefittete Dispersion des Grenzflächenzustands . . . . .	64
4.10	STS-Messungen an Monolagen-Inseln von PTCDA auf Ag(111) . . . . .	66
4.11	2PPE-Spektrum für 2 ML PTCDA angeregt mit UV+IR-Pulsen . . . . .	68
4.12	2PPE-Spektrum für 2 ML PTCDA für unterschiedliche Pump-Probe Delays . . . . .	69
4.13	Zeitabhängige Messungen des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen . . . . .	71
4.14	Zeitabhängige Messungen des Grenzflächenzustands für 2 ML PTCDA . . . . .	72
4.15	Zeitabhängige Messungen des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen . . . . .	73
4.16	Lebensdauer des Grenzflächenzustands für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen . . . . .	74
4.17	Winkelabhängigkeit der Lebensdauer des Grenzflächenzustands . . . . .	75
4.18	Modellrechnungen für den Grenzflächenzustand . . . . .	79
5.1	Charakterisierung der Photolumineszenz-Spektren . . . . .	85
5.2	Temperaturabhängige PL-Spektren . . . . .	86
5.3	Schichtdickenabhängige PL-Spektren bei 300 K und 85 K . . . . .	87
5.4	Schichtdickenabhängige PL-Spektren für die getemperte Probe . . . . .	88
5.5	Zeitabhängige PL-Spektren für 100 ML PTCDA/Ag(111) . . . . .	89
5.6	Zeitabhängige PL-Messungen als Funktion der PTCDA-Bedeckung bei 85 K . . . . .	90
5.7	Zeitabhängige PL-Messungen als Funktion der PTCDA-Bedeckung bei 300 K . . . . .	91
5.8	Zeitabhängige PL-Messungen als Funktion der PTCDA-Bedeckung bei 85 K für die getemperte Probe . . . . .	92



5.9	2PPE-Spektren in Abhängigkeit der PTCDA-Schichtdicke angeregt mit 2.33 eV+4.66 eV . . . . .	93
5.10	2PPE-Spektren in Abhängigkeit der PTCDA-Schichtdicke angeregt mit 4.66 eV . . . . .	94
5.11	Vergleich der 2PPE-Spektren für 15 ML PTCDA nach Anregung mit 2.33 eV+4.66 eV mit der Anregung mit 4.66 eV alleine . . . . .	95
5.12	Fit 2PPE-Spektrum für 15 ML PTCDA angeregt mit UV-Pulsen . . .	96
5.13	Fit 2PPE-Spektrum für 15 ML PTCDA angeregt mit UV-Pulsen für unterschiedliche Photonenenergien . . . . .	97
5.14	Auswertung der 2PPE-Spektrum für 15 ML PTCDA angeregt mit UV-Pulsen für unterschiedliche Photonenenergien . . . . .	98
5.15	Fit 2PPE-Spektrum für 33 ML PTCDA angeregt mit UV+Grün-Pulsen	100
5.16	Auswertung der 2PPE-Spektrum für 33 ML PTCDA angeregt mit UV+Grün-Pulsen für unterschiedliche Photonenenergien . . . . .	101
5.17	Lokalisierung des Exzitons . . . . .	103
5.18	Energieschema der besetzten und unbesetzten Molekülzustände nach UPS/IPS- und 2PPE-Messungen . . . . .	104
5.19	2PPE-Messung für 25 ML PTCDA für unterschiedliche Pump-Probe-Delays . . . . .	106
5.20	Zeitabhängige Messung für 25 ML PTCDA bei $T = 85$ K . . . . .	107
5.21	Zeitabhängige 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen bei $T = 300$ K . . . . .	108
5.22	Zeitabhängige 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen bei $T = 85$ K . . . . .	109
5.23	Auswertung der zeitabhängigen 2PPE-Messungen für unterschiedliche PTCDA-Bedeckungen bei $T = 300$ K und $T = 85$ K . . . . .	110
5.24	Vergleich der zeitabhängigen 2PPE- und Lumineszenz-Messungen . .	111
5.25	Modell der intramolekularen Anregung und des Elektronentransfers in PTCDA . . . . .	112
5.26	Modellierung der zeitabhängigen 2PPE-Spektren bei 300 K und 85 K	113
A.1	Modellierung der Dispersion . . . . .	123
A.2	Chulkov-Potential . . . . .	126
A.3	Fitkurven für die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach Anregung mit UV+UV-Pulsen . . . . .	130
A.4	Fehlerabschätzung des Untergrundsabzugs . . . . .	131
A.5	Fitkurven für die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie nach Anregung mit UV+Grün-Pulsen . . . . .	134
A.6	Beispielhafter Fit der zeitabhängigen 2PPE-Spektren . . . . .	135
A.7	Modell der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Spektren . . . . .	137
A.8	Beispiel der zeitabhängigen 2PPE- und PL-Modellierung . . . . .	138



# Liste der Publikationen

C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Isotropic diffusion on an anisotropic surface: Real-space investigation of H-diffusion across the dimer rows of Si(001)*

in preparation (2008)

C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer

*Electron Lifetime in a Shockley-type Metal-Organic Interface state*

Phys. Rev. Lett. **101** 146801 (2008)

M. Lawrenz, P. Kratzer, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer

*Diffusion Pathways of Hydrogen across the Steps of a vicinal Si(001) Surface*

Phys. Rev. B **75** 125424 (2007)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, M. Dürr, and U. Höfer

*Real-space investigation of fast diffusion processes of hydrogen on Si(001) by combination of nanosecond laser heating and STM*

Phys. Rev. B **75** 085439 (2007)

S. Potting, M. Cramer, C. H. Schwalb, H. Pu, and P. Meystre

*Coherent acceleration of Bose-Einstein condensates*

Phys. Rev. A **64** 023604 (2001)

## Beiträge zu internationalen Konferenzen, Seminaren und eingeladene Vorträge

C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer

*Electron Dynamics at a Metal-Organic Interface*

American Vacuum Society 55th International Symposium & Exhibition

(2008 October, Boston, USA)

C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer  
*Ultrafast charge transfer at the PTCDA/Ag(111) interface*  
 European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"  
 (2007 August, Ráckeve, Hungary)

C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer  
*Ultrafast charge transfer at the PTCDA/Ag(111) interface*  
 Gordon Research Conference "Surface Dynamics"  
 (2007 August, Andover NH, USA)

C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer  
*2PPE measurements of PTCDA on Ag(111)*  
 DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics  
 (2007 March, Regensburg, Germany)

C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer  
*Time-resolved 2PPE measurements of PTCDA on Ag(111)*  
 Winterschool on Ultrafast Processes in Condensed Matter  
 (2007 February, Reit im Winkl, Germany)

C. H. Schwalb, S. Sachs, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer  
*PTCDA on Ag(111): Dynamics and Dispersion studied with 2PPE*  
 European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"  
 (2006 September, Riezlern, Austria)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, M. Dürr, and U. Höfer  
*STM investigations of Laser-induced diffusion processes for hydrogen on Si(001)*  
 European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"  
 (2006 April, Ráckeve, Hungary)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, and U. Höfer  
*Atomically resolved diffusion processes of hydrogen on Si(001) induced by ns heating pulses*  
 Seminar "Surface science, synchrotron radiation research and optical spectroscopy"  
 (2005 October, Würzburg, Germany)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, and U. Höfer  
*STM investigations of Laser-induced diffusion processes for hydrogen on Si(001)*  
 European Conference on Surface Science  
 (2005 September, Berlin, Germany)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, and U. Höfer

*Laser-induced thermal diffusion*

European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"

(2005 September, Riezlern, Austria)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, and U. Höfer

*STM measurements of Laser-induced hydrogen rearrangement on Si(001) surfaces*

European Graduate College Seminar "Electron-Electron Interactions in Solids"

(2004 September, Ráckeve, Hungary)

C. H. Schwalb, M. Lawrenz, and U. Höfer

*Rearrangement of hydrogen on Si(001) induced by ns heating pulses*

DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter Physics

(2004 March, Regensburg, Germany)



# Curriculum Vitae

- 23.11.1977    Geboren in Lich
- 1987—1996    Besuch der August Hermann Francke Schule in Giessen mit Abschluss  
Abitur
- 1996—1997    Zivildienst
- 1997—2004    Physikstudium (Diplom) an der Philipps-Universität Marburg  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Höfer in der Arbeitsgruppe  
Oberflächendynamik mit Titel:  
*„Rastertunnelmikroskopie der laserinduzierten  
Umordnung von Wasserstoff auf Si(001)“*
- 2004—2008    Doktorand bei Prof. Dr. U. Höfer in der Arbeitsgruppe  
Oberflächendynamik





# Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für das entgegengebrachte Vertrauen und die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung. Durch ihn hatte ich die Möglichkeit unter hervorragenden Bedingungen in seiner Gruppe zu promovieren.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt für das Interesse an meiner Arbeit und für die Erstellung des Zweitgutachtens. Vielen Dank auch an Prof. Dr. Florian Gebhard und Prof. Dr. Marcus Motzkus für die thematische Auseinandersetzung mit meiner Arbeit.

Priv. Doz. Dr. habil. Jens Güdde danke ich für die stets offene Tür seines Büros bei jeglicher Art von Fragen experimenteller oder theoretischer Natur. Ein besonderer Dank gilt Manuel Marks für die vielen gemeinsamen Stunden im Labor, bei denen trotz mancher Schwierigkeiten nie der Humor verloren ging. Außerdem danke ich meiner gesamten Arbeitsgruppe und besonders meinen Kollegen Matthias Graudenz, Marco Lawrenz, Marcus Rohleder, Kai Schubert, Gerson Mette, Nico Armbrust und Andreas Damm für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Bereitschaft zu jeder Tages- und Nachtzeit einen Kaffee oder anderes zu trinken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Eberhard Umbach und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere bei Dr. Achim Schöll und Sönke Sachs für ihre tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und bei der Durchführung der Experimente, für die vielen hilfreichen Diskussionen und das unkomplizierte Arbeitsklima.

Manfred Preis und der mechanischen Werkstatt des Fachbereichs sowie Dr. Matthias Born, Carsten Schindler und dem  $\overline{\text{E}\Phi\text{MR}}$ -Team möchte ich für die Unterstützung und innovativen Lösungsvorschläge bei den diversen technischen und elektronischen Problemen danken.

Meinen Eltern Magda und Wilfried Schwalb sowie meiner gesamten Familie gebührt ein riesiges Dankeschön. Ihrer Unterstützung und ihres Vertrauens in mich konnte ich mir zu jeder Zeit meines Studiums und meiner Promotion gewiss sein.

Meiner Frau Birte danke ich von ganzem Herzen für den Rückhalt und die Kraft, die sie mir während dieser Arbeit gegeben hat, für das Verständnis für die oftmals unkonventionellen Arbeitszeiten und dafür, dass sie mir geholfen hat, nie die wichtigen Dinge des Lebens aus den Augen zu verlieren. Danke.

